ORSAY
n° d'ordre : 2551

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR D'ETAT
SPECIALITE : SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MME LARCHER née BRANCIARD Claudine

SUJET : COUPLAGES VIBRONIQUES DANS UNE ESPECE TRIATOMIQUE LINEAIRE ; EFFETS DE CES COUPLAGES SUR LA STRUCTURE ROVIBRONIQUE DE L'ION CO_2^+

soutenue le 29 JANVIER 1982 devant la Commission d'examen

MM. DURUP Président
DUXBURY
LEACH
REINHARDT
MME ROSTAS

ORSAY
n° d'ordre : 2551

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR D'ETAT
SPECIALITE : SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MME LARCHER née BRANCIARD Claudine

SUJET : COUPLAGES VIBRONIQUES DANS UNE ESPECE TRIATOMIQUE LINEAIRE ; EFFETS DE CES COUPLAGES SUR LA STRUCTURE ROVIBRONIQUE DE L'ION CO_2^+

soutenue le 29 JANVIER 1982 devant la Commission d'examen

MM. DURUP Président
DUXBURY
LEACH
REINHARDT
MME ROSTAS

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je remercie J. Durup et J. Reinhardt qui ont bien voulu faire partie du jury de cette thèse et tout particulièrement G. Duxbury qui a accepté la tâche de rapporteur.

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de photophysique moléculaire dans lequel M. S. Leach a bien voulu m'accueillir ; il s'est toujours intéressé avec bienveillance à la progression de ce travail ; je le remercie en particulier pour les informations qu'il a pu m'apporter sur l'étude de l'atmosphère de Mars.

Joëlle Rostas, qui a assuré la direction de cette thèse , a suivi pas à pas les cheminements parfois laborieux de cette étude. Elle m'a fait largement profiter de sa grande expérience de la spectroscopie moléculaire. Je la remercie vivement pour la disponibilité dont elle a toujours fait preuve et pour la vigilance critique qu'elle a apportée à toutes les phases de ce travail.

J'ai pu apprécier tout au long de cette étude la clarté et la précision de Dolorès Gauyacq lors de nos discussions. Je l'en remercie chaleureusement.

Les spectres de l'isotope $^{13}CO_2^+$ ont été photographiés à l'observatoire de Meudon par D. Gauyacq et I. Pepin et doivent beaucoup à la compétence de F. Launay. Je les remercie pour leur collaboration.

La plupart des figures de cette thèse ont été dessinées par J. Branciard qui trouvera ici l'expression de ma reconnaissance.

J. Lefèvre a également participé activement à la réalisation matérielle de ce mémoire dont A.M. Huignard a assuré la dactylographie avec beaucoup de soin et d'efficacité. Je les remercie sincèrement.

Je tiens à remercier également tous ceux qui par leur amitié, leur confiance et leurs encouragements ont su m'aider afin que ce travail puisse s'accomplir.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547318_0001

TABLE DES MATIERES

Page

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'OBSERVATION DE LA STRUCTURE ET DE LA DYNAMIQUE DE L'ION CO_2^+ 7

I - LES DIFFERENTES TECHNIQUES 7

I-1 - Observation de l'émission de CO_2^+ 7

I-2 - Observation de l'excitation de CO_2^+ 8

I-3 - Observation de l'absorption de CO_2^+ 9

I-4 - Observation de l'absorption de CO_2 9

I-5 - Observation des électrons éjectés par photo-ionisation de CO_2 9

II - SPECTROSCOPIE D'EMISSION DE L'ION CO_2^+ 11

II-1 - Emission à moyenne résolution 11

II-2 - Emission à haute résolution 13

II-2-a - Le système $\tilde{B}$-$\tilde{X}$ 13

II-2-b - Le système $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ 15

III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES POUR NOTRE ETUDE 19

III-1 - Les spectres obtenus 19

III-2 - Les conditions expérimentales 21

III-2-a - Les sources 21

III-2-b - Les spectrographes 23

III-2-c - Etalonnage 25

CHAPITRE II : PRESENTATION D'UN MODELE DE DESCRIPTION DES ETATS ROVIBRONIQUES ADAPTE A L'ETUDE DES PREMIERS ETATS ELECTRONIQUES DE CO_2^+ 27

I - REFERENTIEL 28

II - CO_2^+ ESPECE LINEAIRE 29

II-1 - Géométrie de CO_2^+ 29

II-2 - Peuplement des orbitales moléculaires 30

II-3 - Moment orbital électronique 31

II-4 - Interaction spin orbite 32

II-5 - Etats spectroscopiques de CO_2^+ 32

III - CO_2^+ : ESPECE TRIATOMIQUE 33

III-1 - Les vibrations 33

III-2 - Les surfaces de potentiel 35

III-3 - Nature de l'effet Renner 37

III-4 - Interaction entre les vibrations - résonance de Fermi 39

III-5 - La rotation 42

IV - TRAITEMENT QUANTITATIF DU PROBLEME ROVIBRONIQUE 44

IV-1 - Coordonnées 44

IV-2 - Approximation crude-adiabatique 45

IV-3 - L'Hamiltonien effectif 46

IV-3-a - Séparation de la rotation et de la vibration 46

IV-3-b - La fonction d'onde et l'énergie à l'ordre zéro 49

IV-3-c - Opérateur effectif d'interaction spin orbite 53

IV-3-d - Opérateur effectif d'interaction Renner 55

IV-3-e - Opérateur effectif d'interaction Fermi 61

IV-3-f - Les éléments non diagonaux de l'opérateur H_{ROT} 63

V - SYMETRIE DES FONCTIONS D'ONDE 66

V-1 - Construction de fonctions propres de l'opérateur σ_v ; parité de ces fonctions par rapport à l'inversion dans le repère de la molécule 66

V-2 - Parité des fonctions Ψ_+ et Ψ_- d'états vibroniques par rapport à σ_v 69

V-3 - Parité relative des fonctions $\Psi_\pm$ des états $^2\Pi$ vibroniques et des fonctions $\Psi_\pm$ des états électroniques $^2\Sigma^+$ et $^2\Sigma^-$ 74

VI - CONCLUSION 78

CHAPITRE III : ELABORATION D'UN MODELE D'INTERACTION POUR UN ENSEMBLE DE NIVEAUX ROVIBRONIQUES $v_1 v_2 v_3 | v_1 + 1 \quad v_2 - 2 \quad v_3$ QUASI-DEGENERES A L'ORDRE ZERO D'UN ETAT $^2\Pi$ ELECTRONIQUE 81

I - PERTURBATION AU SECOND ORDRE 82

I-1 - Commentaires sur le Tableau III-1 82

I-2 - Expression des paramètres décrivant les contributions au second ordre apportées par l'opérateur V 85

I-2-a - Contributions indépendantes de J 85

I-2-b - Contributions dépendantes de J 86

I-3 - Autres contributions au second ordre 87

II - PERTURBATIONS AU TROISIEME ORDRE 88

II-1 - Expressions des paramètres décrivant les contributions au troisième ordre 93

II-1-a - Contributions indépendantes de J 93

II-1-b - Contributions dépendantes de J 94

II-1-c - Contributions dépendantes de J introduisant un dédoublement K 95

III - AUTRES CONTRIBUTIONS VIBRONIQUES PRISES EN CONSIDERATION 96

IV - MATRICE D'INTERACTION EFFECTIVE DES $^2\Pi$ VIBRONIQUES 100

V - CONCLUSION 101

CHAPITRE IV : EFFET DE LA RESONANCE DE FERMI SUR LA STRUCTURE VIBRONIQUE ET ROTATIONNELLE DES NIVEAUX 100/020 DE L'ETAT $\tilde{X}\ ^2\Pi_g$ DE CO_2^+ STRUCTURE ROTATIONNELLE DES NIVEAUX VIBRONIQUES $^2\Pi$ D'UNE MOLECULE LINEAIRE DANS UN ETAT ELECTRONIQUE $^2\Pi$ 103

I - EFFET DE LA RESONANCE DE FERMI SUR LA STRUCTURE VIBRONIQUE DES NIVEAUX 100/020 DE $X\ ^2\Pi_g$ 104

II - EFFET DE LA RESONANCE DE FERMI SUR LA STRUCTURE ROTATIONNELLE DES NIVEAUX 100/020 DE $X\ ^2\Pi_g$ 112

II-1 - Analyse rotationnelle 112

II-2 - Traitement par un modèle "type diatomique" 113

II-3 - Traitement à l'aide de la matrice rovibronique 114

II-3-a - Obtention des termes spectraux 114

II-3-b - Niveaux vibroniques en interaction avec les niveaux 100/020 116

II-3-c - Traitement à l'aide de la matrice rovibronique "initiale" 118

II-3-d - Améliorations apportées au modèle rovibronique 121

III - MANIFESTATIONS DE LA RESONANCE DE FERMI SUR LA STRUCTURE ROTATIONNELLE DES NIVEAUX 100/020 DE $\tilde{X}\ ^2\Pi_g$; STRUCTURE ROTATIONNELLE DES NIVEAUX VIBRONIQUES 020 $^2\Pi$ 124

III-1 - Dédoublement K 126

III-2 - Structure rotationnelle 131

IV - ESTIMATION DES PARAMETRES VIBRONIQUES A PARTIR DES PARAMETRES EFFECTIFS 136

V - CONCLUSION 138

CHAPITRE V : INTERET ASTROPHYSIQUE DE L'ION CO_2^+ 141

I - MECANISMES D'EXCITATION DE CO_2^+ DANS SES ETATS $\tilde{A}$ ET $\tilde{B}$ 141

II - DEFINITION DES PARAMETRES DECRIVANT LA PHOTOIONISATION, L'IONISATION PAR IMPACT ELECTRONIQUE ET L'EMISSION 143

II-1 - La photoionisation 143

II-2 - Ionisation par impact électronique 144

II-3 - Emission 144

III - LES HYPOTHESES INITIALES DE DALGARNO 145

IV - ANALYSE DES HYPOTHESES ET DONNEES INITIALES 147

V - AMELIORATION DU MODELE DE DALGARNO 149

VI - ETUDE DU COUPLAGE ENTRE $\tilde{A}$ ET $\tilde{B}$ 150

CHAPITRE VI : ETUDE DU NIVEAU 100 DE L'ETAT $\tilde{B}\ ^2\Sigma_u^+$
DETERMINATION DE LA FREQUENCE ν_1 DE L'ETAT $\tilde{B}$ 157

I - STRUCTURE ATTENDUE POUR LA BANDE 100-100 DE $\tilde{B}$-$\tilde{X}$ 157

II - ANALYSE ET PERTURBATION 161

III - DISCUSSION SUR LE COUPLAGE DES ETATS $\tilde{A}$ ET $\tilde{B}$ 164

IV - CONCLUSION 166

CHAPITRE VII : ETUDE DE L'ISOTOPE $^{13}CO_2^+$ – BANDES 000-000 DES TRANSITIONS $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ ET $\tilde{B}$-$\tilde{X}$ 167

I - ANALYSE DE LA BANDE 000-000 DE LA TRANSITION $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ 169

II - ANALYSE DE LA BANDE 000-000 DE LA TRANSITION $\tilde{B}$-$\tilde{X}$ 169

III - DETERMINATION DES PARAMETRES VIBRONIQUES ET ROTATIONNELS DES ETATS $\tilde{X}$ 000, $\tilde{A}$ 000 et $\tilde{B}$ 000 171

IV - DISCUSSION DE L'EFFET ISOTOPIQUE 175

V - CONCLUSION 178

CHAPITRE VIII : EN CONCLUSION 181

ANNEXE A : TABLES (voir Liste des Tables de l'Annexe A) 187

ANNEXE B :

– Obtention du paramètre $\alpha^{(3)}_{RT,F}$ en $\Delta\Lambda = \Delta l = \Delta\Sigma = 0$ 211

– Obtention du paramètre $\alpha^{(3)}$ en $\Delta\Lambda = \Delta l = 0$; $\Delta\Sigma = \pm 1$ 212

– Obtention du paramètre A_D en $\Delta\Lambda = \Delta l = \Delta\Sigma = 0$ 214

LISTE DES TABLEAUX

		Page
I-1	Valeurs en cm^{-1} des paramètres vibroniques et rotationnels déterminés dans $^{12}CO_2^+$	18
I-2	Principales caractéristiques des enregistrements effectués	20
I-3	Caractéristiques des spectrographes utilisés	24
II-1	Eléments de matrice de H_{RT}	57
II-1	Produits directs des représentations de symétrie dans le groupe $D_{\infty h}$	60
II-3	Eléments de matrice de H_F	62
II-4	Eléments de matrice de type électronique de H_{ROT}	63
II-5	Eléments de matrice de $G^{\pm}$	64
II-6	Règles de sélection des opérateurs non diagonaux de l'Hamiltonien effectif	65
II-7	Matrice d'interaction entre les états $^2\Pi$ 020, $^2\Sigma$ 011 et $^2\Delta$ 011 vibroniques dans la base $\|\Lambda\ l\ \Sigma\ J\ P\rangle$	71
II-8	Matrice d'interaction entre les états $^2\Pi$ vibroniques et un état $^2\Sigma$ électronique dans la base $\|\Lambda\ l\ \Sigma\ J\ P\rangle$	76
III-1	Contributions par perturbation au second ordre aux éléments de matrice H_{ij} dans la base $\|v_1 v_2 v_3\rangle\|\Lambda\ l\ \Sigma\ J\ P\rangle$	83

III-2 Contributions aux éléments de matrice H_{ii} et H_{ij} par perturbation au second et au troisième ordre 89

III-2 a Contributions indépendantes de J 89

III-2 b Contributions dépendantes de J n'introduisant pas de levée de dégénérescence 90-91

III-2 c Contributions dépendantes de J introduisant une levée de dégénérescence 92

III-3 Expressions des paramètres décrivant les contributions obtenues par le traitement de perturbation 98

III-4 Eléments de matrice dans la base e, f des états $^2\Pi$ vibroniques des niveaux $v_1v_2v_3$ / $v_1 \pm 1$ $v_2 \mp 2$ v_3 ; définition des paramètres effectifs 99

IV-1 Valeurs en cm^{-1} des paramètres effectifs obtenus pour chaque sous-bande dans un traitement par une matrice $^2\Pi$ "type diatomique" 115

IV-2 Valeurs en cm^{-1} des paramètres effectifs des niveaux v'00 de l'état $\tilde{A}\ ^2\Pi_u$ de $^{12}CO_2^+$ 115

IV-3 Valeurs en cm^{-1} des paramètres effectifs obtenus 125

a) avec $A_D = 0$ $\Delta B = 0$

b) avec $A_D \neq 0$ $\Delta B = 0$

c) avec $A_D \neq 0$ $\Delta B = 0$ en étendant la base de fonctions d'onde à celles décrivant les états $^2\Sigma$ et $^2\Delta$ 011

d) avec $A_D \neq 0$ $\Delta B \neq 0$

e) valeurs finales des paramètres effectifs

V-1 Résumé des hypothèses de Dalgarno ; résultats comparés de Dalgarno et Degges (1971) et Leach (1978) pour l'évaluation des intensités d'émission des transitions $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ et $\tilde{B}$-$\tilde{X}$ pour les différents mécanismes d'excitation de CO_2^+ 146

V-2 Probabilités relatives de peuplement des niveaux vibrationnels $v_1 = 0 - 5$ de l'état $\tilde{A}\ ^2\Pi_u$ de CO_2^+ 151

V-3 Rendements quantiques de fluorescence et durées de vie des niveaux vibrationnels de CO_2^+ dans les états $\tilde{A}\ ^2\Pi_u$ et $\tilde{B}\ ^2\Sigma_u^+$ obtenus par la technique de coïncidence photo-électronique 152

V-4 Efficacités de fluorescence et rendements quantiques de fluorescence apparents des espèces isotopiques de CO_2^+ 154

VII-1 Valeurs en cm^{-1} des paramètres effectifs des états $\tilde{X}$ 000, $\tilde{A}$ 000 et $\tilde{B}$ 000 dans $^{12}CO_2^+$ et $^{13}CO_2^+$ 174

VIII-1 Valeurs en cm^{-1} des paramètres vibroniques et rotationnels déterminés dans l'état $\tilde{X}$ de CO_2^+, BO_2, NCO et CO_2 183

VIII-2 Valeurs en cm^{-1} des paramètres vibroniques et rotationnels déterminés pour les états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$ de CO_2^+ 184

LISTE DES FIGURES

		Page
Figure I-1	Spectre d'émission à faible résolution de $^{12}CO_2^+$	10
Figure I-2	Diagramme d'une transition $^2\Sigma_u^+ - {}^2\Pi_g$	12
Figure I-3	Diagramme d'une transition $^2\Pi_u - {}^2\Pi_g$	14
Figure I-4	Représentation graphique des sous-bandes $v'_{00}\ {}^2\Pi_{u\ 3/2} - 100\ {}^2\Pi_{g\ 3/2}$ observées par Mrozowski	16
Figure I-5	Schéma d'une cathode creuse	22
Figure I-6	Schéma d'un canon à électron	22
Figure I-7	Schéma d'une source "Cossart"	25
Figure II-1	Diagramme de Walsh pour une molécule XY_2	29
Figure II-2	Schéma des orbitales moléculaires de CO_2 (W.J. Jorgensen ; L. Salem (1972))	30
Figure II-3	Surface de potentiel de CO_2 : courbes de niveau	34
Figure II-4	Courbes d'énergie potentielle, en fonction de la longueur de la liaison CO, des premiers états électroniques de CO_2^+	34
Figure II-5	Représentation schématique de la vibration de pliage dans l'espèce CO_2^+	36
Figure II-6	Définition de coordonnées ρ et χ décrivant la vibration de pliage	36
Figure II-7	Partie radiale des fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique dans la convention de phase de DiLauro et Mills (1966)	52

Figure II-8 Niveaux vibroniques obtenus par levée de dégénérescence des niveaux v_2^1

a) Niveaux vibrationnels dégénérés

b) Levée de dégénérescence par H_{RT}

c) Levée de dégénérescence par H_{SO} et H_{RT} (avec $0 > \varepsilon\omega_2 > A$)

d) Levée de dégénérescence par H_{SO} et H_{RT} (avec $0 > A > \varepsilon\omega_2 >$) 58

Figure II-9 Position relative des niveaux J = 0,5 et J = 1,5 dans les états vibroniques $^2\Sigma$ 011 73

Figure IV-1 Position relative des niveaux vibroniques en interaction avec les niveaux 020 117

Figure IV-2 Ecart entre les termes spectraux TV calculés avec $A_D = 1{,}13.10^{-3}$ et les termes spectraux TV' calculés avec $A_D = 0$ 123

Figure IV-3 a) Dédoublement K (en cm^{-1}) observé ($W_1^* = 23.3$) 127

b) Dédoublement K (en cm^{-1}) calculé pour $W_1^* = 10$ 128

c) Dédoublement K (en cm^{-1}) calculé pour $W_1^* = 0$ 129

Figure IV-4 Dédoublement K (en cm^{-1}) calculé pour $W_1^* = 0$ et $q_a = 0$ 130

Figure IV-5 Ecart en cm^{-1} entre les valeurs des termes spectraux observés et les valeurs des termes spectraux e calculés pour $W_1^* = 0$ en fonction de J + 1/2 132

Figure IV-6 Termes spectraux en cm^{-1} calculés analytiquement (en trait continu) comparés aux termes spectraux (en trait discontinu) obtenus par diagonalisation de la matrice d'interaction correspondant au même modèle

a) Pour les niveaux 020 κ 1/2 et 020 μ 3/2 134

b) Pour les niveaux 020 κ 3/2 et 020 μ 1/2

en fonction de J(J + 1) 135

Figure VI-1 Sous-bandes observables pour la bande 100 - 100/020 de $\tilde{B}$-$\tilde{X}$ 159

Figure VI-2 Schéma des différences entre raies et des différences entre termes spectraux dans la transition $\tilde{B}$ 100 - $\tilde{X}$ 100/020 160

Figure VI-3 Représentation des termes spectraux F(N) en cm^{-1} de l'état $\tilde{B}$ 100 en fonction de N(N + 1) 162

Figure VI-4 Dédoublement $T_e(N) - T_f(N)$ expérimental et calculé en fonction de N pour l'état $\tilde{B}$ 100 163

Figure VII-1 Système $\tilde{B}$-$\tilde{X}$ de l'ion $^{13}CO_2^+$: analyse rotationnelle de la bande 000-000 170

Figure VII-2 Représentation des termes spectraux F(N) en cm^{-1} de l'état $\tilde{B}$ 000 de $^{13}CO_2^+$ en fonction de N(N + 1) 172

Figure VII-3 Dédoublement $T_e(N) - T_f(N)$ expérimental et calculé en fonction de N pour l'état $\tilde{B}$ 000 de $^{13}CO_2^+$ 173

Figure VIII-1 Schéma des niveaux vibroniques observés de l'état $\tilde{X}\ ^2\Pi_g$ de $^{12}CO_2^+$ 185

——— structure rotationnelle connue

•••• structure rotationnelle non connue

Figure VIII-2 Schéma des niveaux vibroniques observés des états $\tilde{A}\ ^2\Pi_u$ et $\tilde{B}\ ^2\Sigma_u^+$ de $^{12}CO_2^+$ 186

——— structure rotationnelle connue

•••• structure rotationnelle non connue

—·—·— observés par excitation laser

— — — niveaux perturbateurs probables

Aide Mémoire

Moment angulaire		Nombre quantique	
		Total	Projection sur Oz
Orbitale électronique	$\vec{L}$	L	Λ
Spin électronique	$\vec{S}$	S	Σ
Vibrationnel	$\vec{G}$	G	l
Rotationnel	$\vec{R}$	R	
Total	$\vec{J}$	J	P

nombres quantiques :

$$\Omega = \Lambda + \Sigma$$
$$K = \Lambda + l$$
$$P = \Lambda + l + \Sigma$$

paramètres :

$$\Phi^2 = \frac{(\omega_2 - \omega_3)^2}{4\,\omega_2\,\omega_3} \qquad \Omega^2 = \frac{(\omega_2 + \omega_3)^2}{4\,\omega_2\,\omega_3}$$

INTRODUCTION

L'étude de la structure électronique, vibronique et rovibronique de l'ion CO_2^+ présente plusieurs aspects importants.

D'une part il s'agit de l'espèce triatomique linéaire dont le spectre est le plus riche et qui fournit donc un ensemble de données expérimentales idéal pour mettre au point et tester les modèles théoriques rendant compte des interactions vibroniques dans ce type de molécule. D'autre part une bonne connaissance de la structure moléculaire de cet ion est indispensable pour comprendre la dynamique moléculaire, c'est-à-dire les processus de formation et de destruction de CO_2^+ dans les différents états électroniques excités responsables de l'émission de CO_2^+ observés dans la haute atmosphère de Mars et de Vénus.

L'ion CO_2^+ est l'un des premiers ions polyatomiques dont la fluorescence ait été observée, identifiée et analysée. La première observation a été faite en laboratoire par Fox en 1927. Plusieurs études spectroscopiques ont été tentées dans les années 30 mais la contribution essentielle a été apportée vers 1940 par le laboratoire Mulliken. C'est en effet l'analyse de rotation des spectres à haute résolution qui a permis à Bueso-Sanllehi et à Mrozowski d'établir que l'ion CO_2^+ est linéaire et que les spectres observés correspondant aux transitions $\tilde{B}\,^2\Sigma_u^+ - \tilde{X}\,^2\Pi_g$ (système B-X concentré autour de 2900 Å) et $\tilde{A}\,^2\Pi_u - \tilde{X}\,^2\Pi_g$ (système $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ s'étendant de 2900 Å à 5000 Å). Ignorant l'effet Renner - Teller qui n'a été mis en évidence expérimentalement que vers 1960, Bueso-Sanllehi et Mrozowski n'avaient pu interpréter que les bandes mettant en jeu la vibration symétrique ν_1. Par analogie avec le spectre de la molécule isoélectronique BO_2 dont il avait fait une analyse approfondie, Johns (1961-1964) avait pu par la suite identifier des bandes mettant en jeu

la vibration de pliage ν_2 dans les transitions $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ et $\tilde{B}$-$\tilde{X}$. Les techniques d'investigation de la structure et de la dynamique des ions (spectroscopie photoélectronique, photoionisation...) s'étant multipliées pendant ces quinze dernières années, l'ion CO_2^+ a fait alors l'objet d'un grand nombre d'études. Bien que la résolution obtenue par ces techniques ne cesse de s'améliorer, elle est encore bien moindre que celle que l'on peut atteindre par la spectroscopie optique ; ces techniques, qui ont fourni des données expérimentales sur la dynamique (sections efficaces d'ionisation, durées de vie, rendements quantiques), ont peu apporté quant à la structure de CO_2^+.

Nous avons donc entrepris au laboratoire de poursuivre l'étude de la structure de CO_2^+ par l'analyse des spectres d'émission à moyenne et haute résolution. Une nouvelle analyse de la transition $\tilde{B}$ 000 - $\tilde{X}$ 000 a permis de mettre en évidence d'importantes perturbations dans l'état $\tilde{B}$ 000 . Des mesures de rendements quantiques de fluorescence de $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ et $\tilde{B}$-$\tilde{X}$ indiquant un transfert probable de la population de l'état $\tilde{B}$ 000 vers l'état $\tilde{A}$, nous avons entrepris l'étude de la structure vibronique de l'état $\tilde{A}$. L'analyse rotationnelle des bandes $\tilde{B}$ 010 - $\tilde{X}$ 010 puis $\tilde{A}$ 010 - $\tilde{X}$ 010 ont permis de déterminer les paramètres vibroniques pour les états orbitalement dégénérés (fréquence de la vibration de pliage ω_2, paramètre $\varepsilon\omega_2$ d'interaction Renner Teller et paramètre A d'interaction spin orbite). Il devenait alors possible d'entreprendre l'étude de la structure vibronique et rovibronique des niveaux dans laquelle intervient une nouvelle interaction vibronique : la résonance de Fermi.

La partie essentielle de cette thèse est consacrée à l'élaboration d'un modèle décrivant la structure rovibronique de niveaux $v_1v_2v_3$ d'une molécule triatomique linéaire dans un état orbitalement dégénéré $^2\Pi$; ce modèle incluant l'effet Renner, le couplage spin orbite, l'interaction de Fermi, la rotation moléculaire et les couplages Coriolis. Nous montrerons que ce modèle permet de rendre compte de façon satisfaisante de la structure rovibronique

des niveaux 100 et 020 de l'état $\tilde{X}\ ^2\Pi_g$ de CO_2^+, dans laquelle les interactions vibroniques se manifestent de façon spectaculaire.

Dans le premier chapitre nous décrivons les différentes techniques expérimentales qui ont permis d'obtenir des informations sur la structure et la dynamique de l'ion CO_2^+ ; nous donnerons ensuite les principaux résultats obtenus précédemment par spectroscopie d'émission à haute résolution concernant la structure vibronique des états $\tilde{X}$, $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$. Enfin nous décrirons les dispositifs expérimentaux utilisés pour obtenir les spectres d'émission à haute résolution que nous avons étudiés.

Le Chapitre II est consacré à l'exposé des bases théoriques nécessaires à l'interprétation de la structure rovibronique des molécules triatomiques. Nous décrirons plus particulièrement l'effet Renner et la résonance de Fermi, dont la prise en considération est indispensable pour la compréhension de la structure rovibronique des niveaux mettant en jeu plus d'un quantum de vibration de pliage.

L'expression des éléments de la matrice d'énergie pour le cas général d'un ensemble de niveaux $v_1 v_2 v_3$ / $v_1 \pm 1 \quad v_2 \mp 2 \quad v_3$ pour un état électronique dégénéré $^2\Pi$ d'une molécule linéaire est présentée dans le Chapitre III. Les contributions provenant des interactions électroniques, vibroniques et rotationnelles de ces niveaux avec les niveaux voisins sont incluses dans ce modèle par un traitement de perturbation au troisième ordre. Ce traitement a mis en évidence des contributions qui n'avaient pas été prises en considération dans les modèles proposés antérieurement.

L'application de ce modèle à l'interprétation de la structure rovibronique des niveaux 100/020 de l'état $\tilde{X}\ ^2\Pi_g$ est présentée dans le Chapitre IV. L'analyse rotationnelle de quatorze sous-bandes $v_1'00$ - 100/020 de la transition $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ nous a permis d'obtenir les termes spectraux de l'état $\tilde{X}\ ^2\Pi_g$

avec une précision supérieure à 0,1 cm^{-1} dans un large domaine d'énergie de rotation. Nous analysons l'effet de l'interaction de Fermi et de l'interaction Renner indépendamment en comparant la variation en J des termes spectraux et du dédoublement K observés avec celles des niveaux "déperturbés".

Le Chapitre V présente les modèles qui ont été proposés par Dalgarno et Degges (1971) puis par Leach (1978) pour interpréter la présence de l'ion CO_2^+ dans la haute atmosphère, et montre dans quelle mesure l'existence d'un couplage entre les états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$ joue un rôle dans cette modélisation.

Dans le but d'obtenir des informations supplémentaires sur le couplage intramoléculaire $\tilde{A}/\tilde{B}$, nous avons analysé la transition $\tilde{B}\ 100 - \tilde{X}\ 100$. Cette bande est complètement recouverte par la bande plus intense (000-000) et son analyse n'a été possible que grâce à la connaissance précise des niveaux rovibroniques 100/020 acquise précédemment (Chapitre IV). Les résultats essentiels de cette analyse sont la détermination d'une valeur précise de $\Delta G_{1/2}(\tilde{B}_{100}) = 1272 \pm 1\ cm^{-1}$, et la mise en évidence de perturbations minimes dans la variation avec J des termes spectraux de $\tilde{B}$ 100. L'analyse de rotation et ses résultats sont présentés dans le Chapitre VI.

Un autre moyen d'obtenir des informations sur les états perturbateurs de l'état $\tilde{B}$ est d'étudier les différentes espèces isotopiques. Le Chapitre VII présente l'analyse des transitions $\tilde{A}\ 000 - \tilde{X}\ 000$ et $\tilde{B}\ 000 - \tilde{X}\ 000$ de $^{13}CO_2^+$. Cette analyse montre que l'état $\tilde{B}\ 000$ de $^{13}CO_2^+$ est moins perturbé que le même état de $^{12}CO_2^+$, et permet de préciser les constantes moléculaires de l'état $\tilde{B}$.

En conclusion nous donnerons le schéma des niveaux vibroniques des états $\tilde{X}$, $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$ de $^{12}CO_2^+$ qui sont actuellement identifiés soit par analyse de vibration soit par analyse de rotation. Un tableau récapitulatif rappelle

les principaux paramètres moléculaires qui ont pu être déterminés au cours de l'étude du spectre d'émission de CO_2^+.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'OBSERVATION DE LA STRUCTURE ET DE LA DYNAMIQUE DE L'ION CO_2^+

L'émission de CO_2^+ a été obtenue pour la première fois en 1927 par Fox et al (1927) dans une décharge à travers du gaz carbonique. Cette émission a été identifiée deux ans plus tard par Duffendack et Smith (1929).

Depuis, de nombreuses techniques ont été utilisées pour étudier la structure et la dynamique de l'ion CO_2^+.

Dans ce chapitre nous énumérerons ces différentes méthodes et nous donnerons les principaux résultats qu'elles ont permis d'obtenir.

Nous analyserons ensuite les travaux de spectroscopie d'émission de CO_2^+ antérieurs aux nôtres : ce sont essentiellement ceux du laboratoire Mulliken dans les années 1940. Nous préciserons alors les techniques expérimentales qui ont permis d'obtenir les spectres à haute résolution que nous avons utilisés lors des recherches effectuées ces dix dernières années dans notre laboratoire.

I - LES DIFFERENTES TECHNIQUES

Suivant les techniques d'obtention de l'ion et les techniques d'observation, les informations obtenues sont de nature et de précision différentes.

I-1 - Observation de l'émission de CO_2^+

L'ion CO_2^+ est en général formé dans ses différents états excités à partir de la molécule neutre que l'on excite par diverses techniques :

- décharge dans une cathode creuse (Mrozowski, 1941), (Bueso-Sanllehi, 1941)
- bombardement par $He^{**}(^3S)$ (Wauchop et Broida, 1972)
- impact électronique (Nishimura, 1968), (Ajello, 1971)
- impact protonique (Poulizac et Duffay, 1967)
- collisions ioniques à l'aide de H_2^+, He^+, Ne^+, Ar^+, N_2^+, He_2^+ (Parker et al, 1977), (Breigman-Reisler, 1975), (Sim et Haugh, 1976), (Bearman et al, 1976)
- impact photonique (Wauchop et Broida, 1971), (Lee et Judge, 1972).

On observe alors l'émission de la fluorescence à partir des différents états excités stables. Si seules les séquences de vibration apparaissent la résolution est faible ; à haute résolution la structure rotationnelle est discernable.

Suivant que l'émission est recueillie à faible ou haute résolution les renseignements accessibles sont différents : à faible résolution on peut étudier les sections efficaces de fluorescence des différentes transitions (Wauchop et Broida, 1971), (Lee et Judge, 1972) ou les durées de vie radiative (Smith et al, 1975), (Maier et Thommon, 1980) ; une meilleure résolution permet d'étudier la distribution d'intensité de fluorescence dans les différentes bandes d'une même transition (Mc Callum et Nicholls, 1972) ; à haute résolution l'analyse vibrationnelle (Judge et al, 1969, 1975) et rotationnelle (Bueso-Sanllehi, 1941), (Mrozowski, 1941, 1942, 1947) peut être entreprise ; des études de durée de vie ont aussi été effectuées (Maier et Thommon, 1980).

I-2 - *Observation de l'excitation de CO_2^+*

En utilisant une source d'ionisation Penning, Bondibey et Miller, (1977), ont réussi à obtenir l'ion CO_2^+ presque exclusivement dans son état fondamental par adjonction de 1 % de néon au faisceau d'hélium : un transfert d'énergie très efficace favorise en effet la production de néon métastable dans ses états $^3P_2$ et $^3P_0$, qui ne peut ioniser CO_2^+ que pour former les plus bas niveaux vibroniques de l'état fondamental $\tilde{X}$ de CO_2^+. Un faisceau laser permet d'exciter la fluorescence de CO_2^+. Le spectre d'excitation ainsi obtenu permet de résoudre partiellement la structure rotationnelle de l'état $\tilde{A}$ fluorescent de CO_2^+.

I-3 - Observation de l'absorption de CO_2^+

Des essais d'absorption de CO_2^+ (Horani, 1959) ont fourni des spectres qui, quoique d'intensité très faible, ont permis de confirmer certaines attributions faites à partir du spectre d'émission.

I-4 - Observation de l'absorption de CO_2

Dans les spectres d'absorption de CO_2 dans l'U.V. lointain (Tanaka, 1960, 1962), les états $\tilde{X}$, $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$ ont pu être identifiés comme limites d'états de Rydberg.

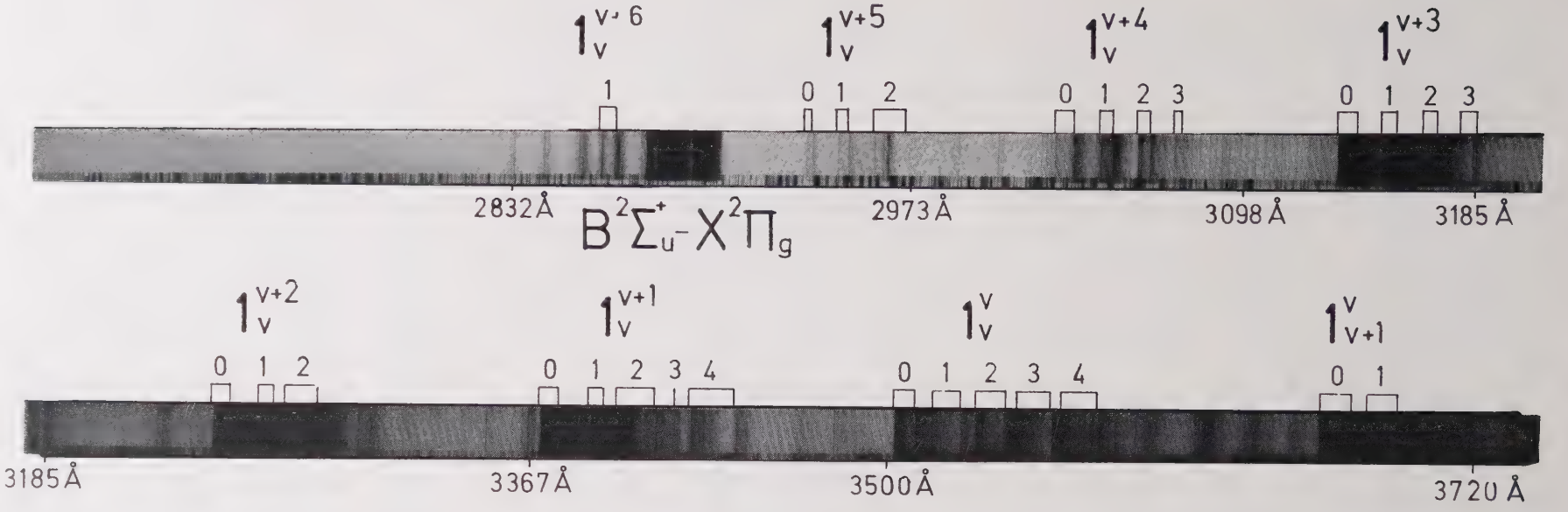
I-5 - Observation des électrons éjectés par photo-ionisation de CO_2

La technique de photo-ionisation de CO_2 par une radiation de longueur d'onde fixe (λ = 584 Å en général), associée à une technique d'observation des électrons éjectés de CO_2 et de leur analyse en énergie, permet d'obtenir l'équivalent d'un spectre d'excitation (en supposant que la géométrie des espèces CO_2 et CO_2^+ est identique) ; chaque pic dans la courbe fonction de l'énergie de l'électron correspond à un niveau peuplé de CO_2^+.

Si la résolution est bonne les niveaux vibroniques des différents états électroniques seront séparables (Brundle et al, 1969), (Eland et al, 1968). Cette technique dite spectroscopie photoélectronique (P.E.S.) a été améliorée par l'utilisation d'une fréquence excitatrice variable obtenue par exemple avec un rayonnement synchrotron. Les électrons recueillis sont ceux qui sont éjectés avec une vitesse donnée par exemple avec une vitesse nulle (Batten et al, 1976 et Frey et al, 1977) ; ce sont des photo-électrons "de seuil". L'énergie du photon incident donne directement l'énergie du niveau vibronique dans lequel on a formé CO_2^+ par rapport au niveau fondamental de CO_2. Ces spectres (T.P.E.S.) peuvent avoir une meilleure résolution qui permet de discerner les deux composantes spin orbite.

Ces méthodes P.E.S. et T.P.E.S. ont par ailleurs permis d'observer (Eland et al, 1968, 1972, 1977), (Brundle et Turner, 1968) l'état $\tilde{C}\,^2\Sigma_g^+$ prédissocié en $CO(^2\Sigma^+)$ et $O^+(^4S_u)$.

SPECTRE A FAIBLE RESOLUTION DE CO_2^+



Toutes ces techniques qui limitent le nombre d'états peuplés dans l'état fondamental (excitation laser de CO_2^+) ou le nombre de niveaux émetteurs (la fréquence ν_2' n'étant pratiquement pas excitée dans les états électroniques excités de CO_2^+ atteints par photo-ionisation) auraient pu permettre, si la résolution avait été meilleure, l'attribution non ambiguë d'un certain nombre de bandes obtenues en spectroscopie d'émission ; l'analyse du spectre d'émission qui contient des bandes chaudes mettant en jeu tous les modes de vibration aurait été considérablement simplifiée.

D'autre part le gros avantage des spectres P.E.S. et T.P.E.S. serait de pouvoir observer la structure d'un seul état excité. Ceci permettrait de définir les constantes spectroscopiques de chaque état mis en jeu dans une transition de type Π-Π, alors que la spectroscopie d'émission ne permet que de déterminer des différences de constantes entre l'état excité et l'état fondamental.

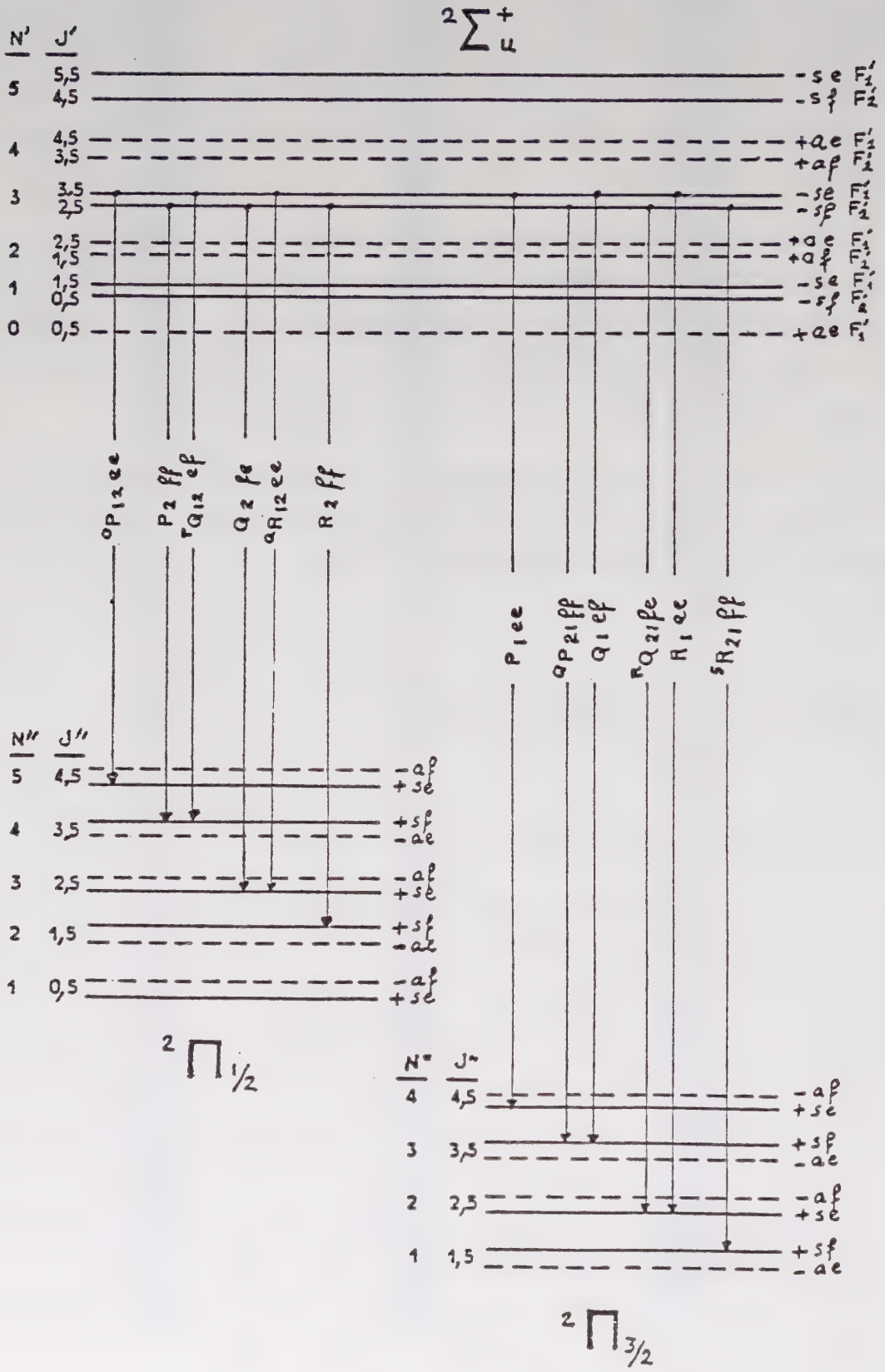
Nous montrerons dans le Chapitre V comment les renseignements acquis par ces différentes méthodes ont permis d'améliorer le modèle de description de la présence de l'ion CO_2^+ dans l'atmosphère de Mars.

II - SPECTROSCOPIE D'EMISSION DE L'ION CO_2^+

II-1 - Emission à moyenne résolution

Ce spectre qui s'étend de 2900 à 5000 Å (photo figure I-1) se présente comme celui d'une molécule diatomique. Il est constitué de deux systèmes : l'un très intense comprend essentiellement une bande à deux têtes séparées de 160 cm^{-1} autour de 2900 Å ; l'autre système est au contraire très développé, il s'étend de 2900 à 4600 Å et comprend plusieurs centaines de bandes la plupart dégradées vers le rouge et constituant des groupes. En se basant sur des considérations théoriques et sur les spectres observés à une résolution encore insuffisante, Mulliken avait attribué dès 1935 le système à 2900 Å à la transition $\tilde{B}\ ^2\Sigma_u^+ - \tilde{X}\ ^2\Pi_g$ entre deux états linéaires de géométries très voisines et l'autre système à la transition $\tilde{A}\ ^2\Pi_u - \tilde{X}\ ^2\Pi_g$ entre des états linéaires différant cette fois notablement par

Figure I-2 Diagramme d'une transition $^2\Sigma_u^+ - {}^2\Pi_g$



la longueur d'équilibre des liaisons CO (plus grande pour l'état $\tilde{A}$ que pour l'état $\tilde{X}$ puisque les bandes sont dégradées vers le rouge).

II-2 - Emission à haute résolution

En 1940 le spectre d'émission de l'ion CO_2^+ a pu être photographié dans le laboratoire de Mulliken à une résolution suffisante pour que l'analyse de rotation soit effectuée par Bueso-Sanllehi pour la transition $\tilde{B} - \tilde{X}$ et par Mrozowski pour la transition $\tilde{A} - \tilde{X}$.

II-2-a - Le système $\tilde{B} - \tilde{X}$

En accord avec le schéma d'une transition $^2\Sigma_u^+ - {}^2\Pi_g$ donné fig. I-2 on observe deux sous-bandes ; l'intervalle de 160 cm^{-1} entre les deux correspond à la constante de couplage spin orbite de l'état fondamental. D'après les règles de sélection :

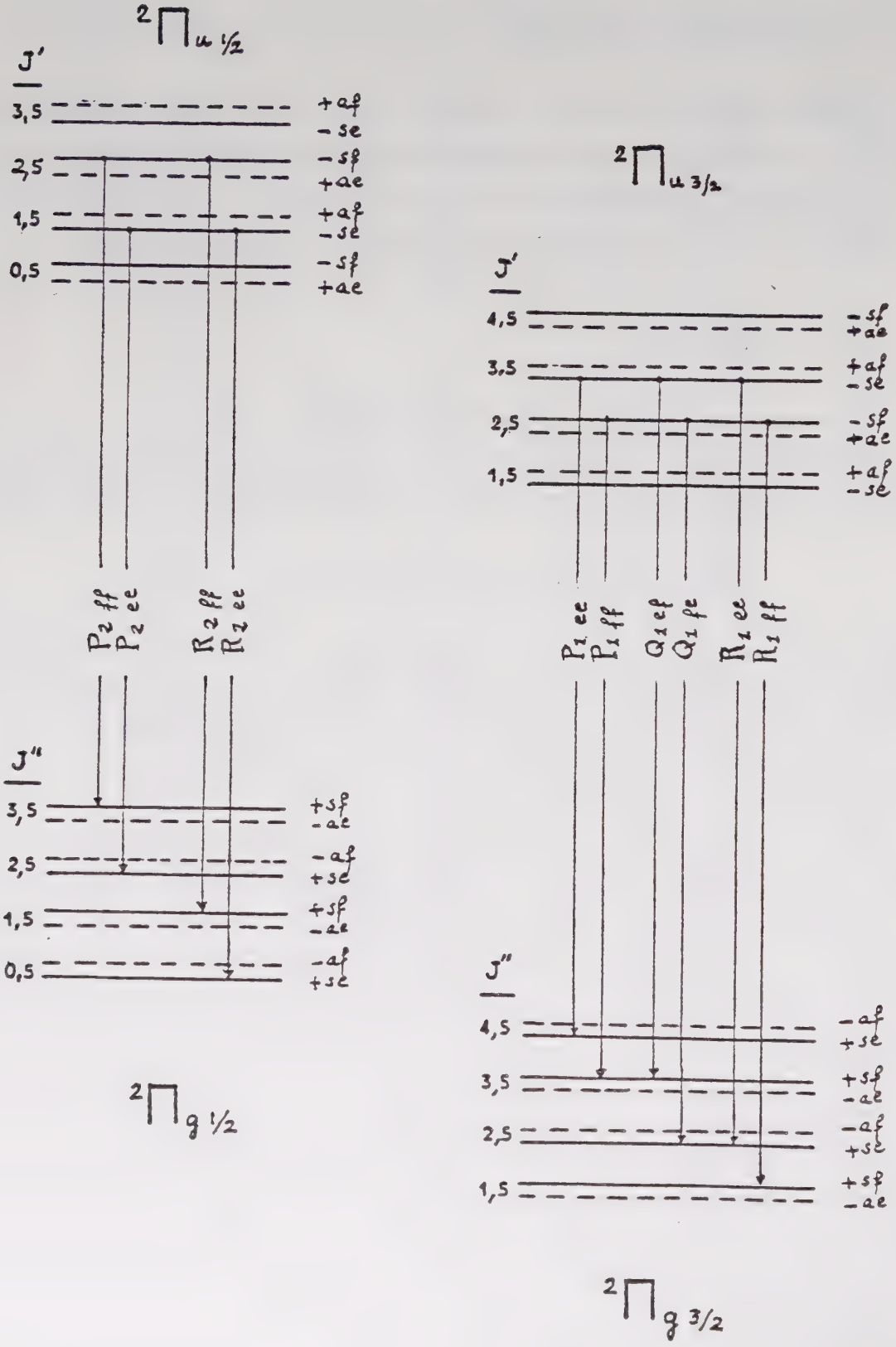
$$\Delta J = 0, \pm 1 \qquad \Delta N = 0, \pm 1 \; ; \pm 2 \qquad + \longleftrightarrow -$$

Chaque sous-bande est constituée de six branches comme le montre le diagramme. De plus, du fait du spin nucléaire nul de l'atome d'oxygène, seuls les niveaux symétriques notés s seront peuplés (voir Chapitre II) : on ne verra donc apparaître qu'une raie sur deux dans chaque branche.

Bueso-Sanllehi (1941) avait fait une excellente analyse de rotation de la bande 000 - 000, mettant en évidence une perturbation des branches $^OP_{12}$ et P_1 pour des J compris entre 28,5 et 42,5 et des branches $^SR_{21}$ et R_2 pour des J inférieurs à 27,5. Il faisait remarquer que plusieurs groupes de raies restaient non attribués et ne donnaient aucune interprétation des anomalies d'intensité et des perturbations.

Récemment l'analyse de cette bande a été reprise par Gauyacq et al, (1975) qui a étendu l'analyse jusqu'aux premiers J en attribuant des raies et des extra-raies déplacées de 10 à 20 cm^{-1}.

Figure I-3 Diagramme d'une transition $^2\Pi_u - {}^2\Pi_g$



La géométrie très voisine des états B et X permet d'autre part de prévoir la présence des bandes 010 - 010 et 100 - 100 dans la même région spectrale que la bande 000 - 000. Les quatre sous-bandes Renner issues de la transition 010 - 010 ont en effet pu être repérées et analysées au laboratoire (Gauyacq et al, 1979), permettant la détermination des paramètres vibroniques $\varepsilon\omega_2$ et ω_2 de l'état $\tilde{X}\ ^2\Pi_g$.

Il restait alors à rechercher les raies appartenant à la transition 100 - 100. Cette analyse était pratiquement impossible tant que les niveaux 100 de l'état fondamental, qui comme nous le verrons sont perturbés par résonance de Fermi, n'étaient pas parfaitement déterminés.

L'analyse rovibronique des niveaux 100 et 020 que nous décrivons Chapitre IV nous a permis finalement d'analyser cette bande 100 - 100, de déterminer la fréquence ν_1 de l'état $\tilde{B}$ de CO_2^+ (Chapitre VI) et d'atteindre des constantes de rotation "déperturbées" pour l'état $\tilde{B}$.

II-2-b - Le système $\tilde{A}$ - $\tilde{X}$

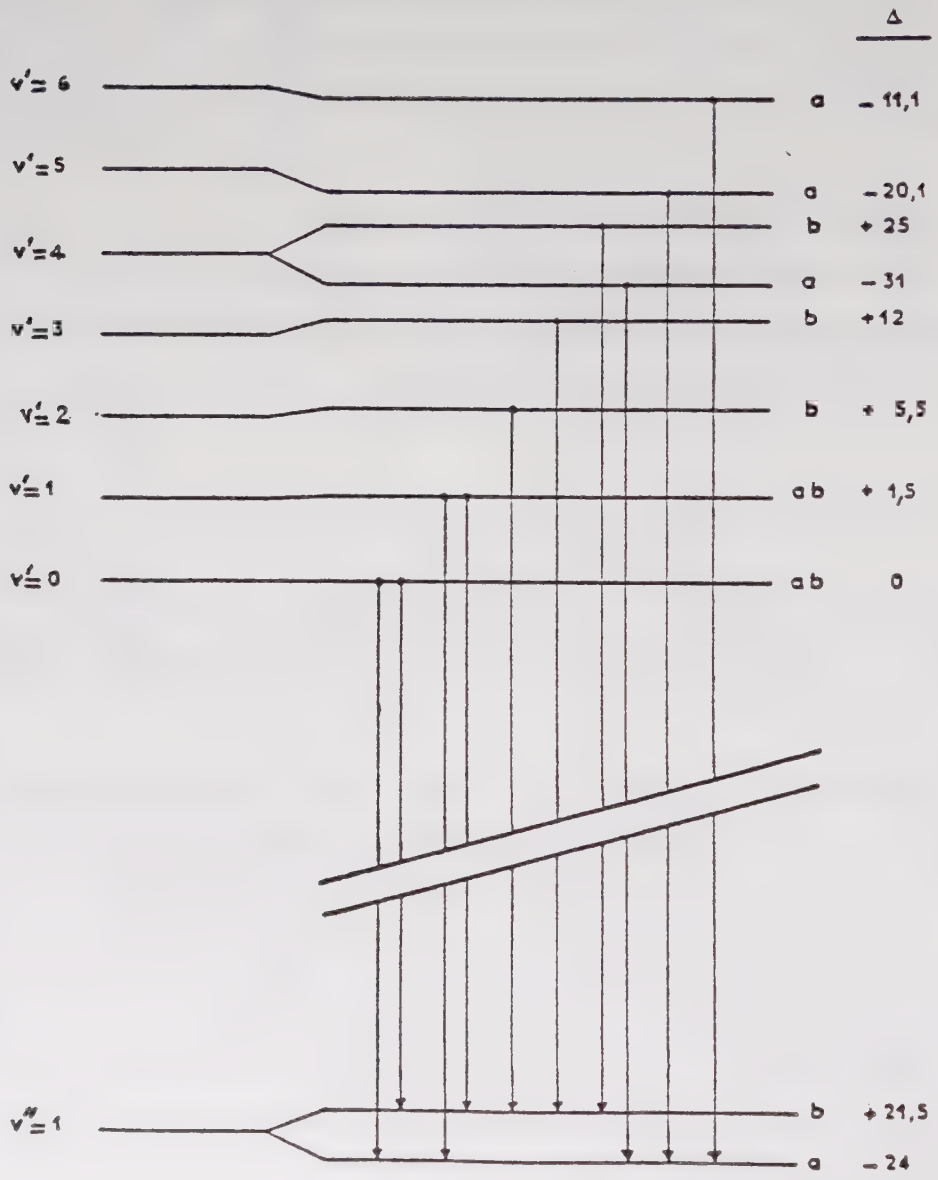
Mrozowski (1941, 1942, 1947) a analysé rotationnellement 65 bandes. Il a classé la plupart de ces bandes et de nombreuses autres non analysées comme appartenant à des séquences $\Delta v = 0$, $\Delta v = 1$, $\Delta v = 2$.

Les bandes sont constituées de deux têtes séparées de 64 à 90 cm^{-1} correspondant à la différence algébrique entre les constantes de couplage spin orbite des états $\tilde{A}$ et $\tilde{X}$ ainsi que le montre le schéma d'une transition $^2\Pi_u$ - $^2\Pi_g$ (fig. I-3). Le fait que cet intervalle varie d'une bande à l'autre montre qu'il existe des perturbations dans certains niveaux vibrationnels. De plus dans certaines bandes trois têtes apparaissent. Mrozowski avait pensé à des résonances de Fermi mais, ignorant tout de l'effet Renner, il n'avait pas été en mesure d'interpréter correctement ces perturbations. Il en avait établi le schéma reproduit fig. I-4.

D'après le diagramme de la transition on voit que chaque sous-bande est constituée de trois branches (P, Q, R). En fait on sait que pour une transition parallèle la branche Q a une intensité nulle pour la composante $^2\Pi_{1/2}$ - $^2\Pi_{1/2}$ et

Figure I-4 Représentation graphique des sous-bandes

$v'_{00}\ ^2\Pi_{u\ 3/2} - 100\ ^2\Pi_{g\ 3/2}$ observées par Mrozowski



que seules les premières raies de la branche Q de l'autre composante seront intenses. D'autre part le fait que seuls soient peuplés les niveaux s implique que la composante e de chaque branche n'apparaîtra que pour les $J - \frac{1}{2}$ pairs et la composante f pour les $J - \frac{1}{2}$ impairs (voir fig. I-3).

Mrozowski avait mis en évidence des perturbations rotationnelles, accompagnant les perturbations vibrationnelles, qui se manifestaient par des constantes rotationnelles B et D et des constantes p et q de dédoublement Λ "anormales"*.

Plus tard Johns (1964) avait précisé certaines des attributions de Mrozowski en se basant sur les résultats qu'il avait obtenus pour la molécule isoélectronique BO_2. Il avait en particulier attribué certaines bandes, classées par Mrozowski, à v'00-v"02 et à v'01-v"01 et avait ainsi déterminé une valeur approximative des fréquences v'_3 et $v"_3$ de la vibration antisymétrique ν_3.

Judge (1969), à partir d'un spectre d'émission à faible résolution obtenu par photo-ionisation avait construit une table des nombres d'onde des bandes du type v'00 - v"02 incluant les bandes attribuées par Johns et ajoutant tout un ensemble de bandes que Mrozowski avait attribué à des séquences en ν_1. (v' = 2, 3, 4, 5, 6 → v" = 5, 6, 7, 8, 9).

Les analyses des bandes v'00-100/020 nous ont permis d'attribuer certaines bandes que Mrozowski avait analysées mais qui restaient non identifiées. L'analyse vibronique de ces bandes ainsi que l'analyse rotationnelle des bandes 010-010 et 110-010 de $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ et $\tilde{B}$-$\tilde{X}$ menées récemment au laboratoire (Larcher et al, 1980 et Gauyacq et al, 1979) ont permis de préciser les valeurs de $\varepsilon\omega_2$ et de ω_2 dans les états $\tilde{X}$ et $\tilde{A}$ et la valeur de ω_2 dans l'état $\tilde{B}$.

---

* Nous qualifions ici d' "anormale" toute constante qui pour un état vibrationnel donné prend une valeur n'ayant pas varié de façon progressive par rapport aux états vibrationnels voisins traités dans le même modèle de représentation.

Certaines des bandes ainsi identifiées pour l'isotope $^{12}CO_2^+$ sont des bandes que Johns (1964) avait attribuées à v'01-v"01 ; les attributions de Johns pour les bandes v'00-v"02 doivent cependant rester valables.

Le Tableau I-1 rassemble les valeurs en cm^{-1} des principaux paramètres vibroniques et rotationnels déterminés jusqu'à présent dans $^{12}CO_2^+$

TABLEAU I-1

Valeurs en cm^{-1} des paramètres vibroniques et rotationnels déterminés dans $^{12}CO_2^+$

	$\tilde{X}$	$\tilde{A}$	$\tilde{B}$
ω_1	1280	1131	
ω_2	513	461	558
ω_3	-	1469	
$\varepsilon\omega_2$	- 96,8	- 42,63	-
A_{000}^{exp}	- 159.917	- 95,86	-
B_{000}^{exp}	0,3802	0,34971	0,38
T_o	-	28500,52	34597

Nous verrons que l'analyse des bandes 100-100/020 de la transition $\tilde{B}$-$\tilde{X}$ nous a permis d'évaluer la valeur de ω_1 et de préciser la valeur des paramètres rotationnels dans l'état $\tilde{B}$.

III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES POUR NOTRE ETUDE

III-1 - Les spectres obtenus

Nous avons, pour l'étude de la structure vibronique de l'ion CO_2^+, utilisé au laboratoire des spectres à moyenne résolution et des spectres à haute résolution :

— le spectre à moyenne résolution (50000) de l'espèce $^{12}CO_2^+$ reproduit fig. I-1 avait été obtenu en 1966 par M. Horani et J. Rostas sur le spectrographe Jarrell-Ash d'Orsay à l'aide d'une source que nous décrirons plus loin. Le spectre analogue de l'espèce $^{13}CO_2^+$ a été photographié avec le même spectrographe mais une source un peu différente.

Ces spectres permettent de suivre facilement l'allure générale des spectres et de repérer la position des têtes de bandes.

— Les spectres à haute résolution dont nous disposons pour l'espèce $^{12}CO_2^+$ sont d'une part les spectres photographiés sur plaque par D. Gauyacq et M. Horani dans le laboratoire du Professeur Callomon à Londres (entre 2815 Å et 3555 Å) et d'autre part les spectres photographiés sur film dans ce même laboratoire et mis aimablement à notre disposition par le Professeur Callomon (entre 3512 Å et 3761 Å).

En ce qui concerne l'espèce $^{13}CO_2^+$ nous disposons du spectre de la bande 000-000 de la transition $\tilde{B} - \tilde{X}$ photographiée à Meudon par D. Gauyacq et I. Fernet et du spectre de la bande 000-000 de la transition $\tilde{A} - \tilde{X}$ photographiée à Orsay par D. Cossart.

Le tableau (I-2) précise les conditions expérimentales (source et spectrographe utilisés) et la dispersion obtenue dans les différentes régions spectrales photographiées.

TABLEAU I-2 - PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES ENREGISTREMENTS EFFECTUES

Isotope	Domaine spectral	Transition électronique	Région $v_1'' - v_1'$	Spectrographe (focale)	Ordre	Dispersion (Å/mm)	Temps de pose	Source
$^{12}CO_2^+$	2815 Å - 2909 Å	$\tilde{B} - \tilde{X}$	0 - 0		20	0.19	20 mn	
	2930 Å - 3010 Å		5 - 0		20	0.16	2 h 15	
	3010 Å - 3100 Å		4 - 0		19	0.18	2 h 15	
	3070 Å - 3157 Å		3 - 0	Czerny-Turner sous vide à Londres (4 m)	19	0.17	90 mn	Cathode creuse
	3155 Å - 3252 Å	$\tilde{A} - \tilde{X}$			18	0.20	90 mn	
	3237 Å - 3330 Å		2 - 0		18	0.18	30 mn	
	3313 Å - 3453 Å		1 - 0		17	0.21	90 mn	
	3465 Å - 3555 Å		0 - 0		17	0.18	90 mn	
	3512 Å - 3761 Å		0 - 1		17	0.18	90 mn	
$^{13}CO_2^+$	2873 Å - 2903 Å	$\tilde{B} - \tilde{X}$	0 - 0	Eagle (sous vide) à Meudon (10 m)	1	0.23	10 h	Cossart II
$^{13}CO_2^+$	3504 Å - 3537 Å	$\tilde{A} - \tilde{X}$	0 - 0	Ebert (Jarrell-ash) à Orsay (3.40 m)	16	0.32	7 h	Cossart I

III-2 - Les conditions expérimentales

Le gaz carbonique $^{12}CO_2$ a été obtenu avec une pression ≈ 1 atm. par sublimation de la carboglace maintenue à basse température par un mélange carboglace-acétone.

Le gaz carbonique $^{13}CO_2^+$ utilisé est issu d'une bouteille dont la pureté isotopique est donnée pour 97 % environ. Un système de recyclage a permis de modérer sérieusement l'usage de ce produit qui circulait entre deux pièges à azote liquide que l'on réchauffait alternativement.

III-2-a - Les sources

Trois sortes de sources ont été utilisées ainsi que le montre le tableau (I-1). Elles utilisent les collisions par les électrons produits lors d'une décharge pour obtenir l'ion CO_2^+ dans tous ses états excités.

- Une cathode creuse a été utilisée dans le laboratoire du Professeur Callomon à Londres. Une tension de 850 V est appliquée aux électrodes — l'intensité dans le circuit de décharge est alors de 15 mA. La pression dans le tube est d'environ 0,6 torr. La forme coudée du tube à décharge (fig. I-5) permet d'éviter de recueillir l'émission de CO qui est produit en abondance, ainsi que d'autres produits de dissociation, par ce type de source. L'avantage réside dans la stabilité et l'intensité de cette source. Les inconvénients sont dus aux émissions parasites.

- Un canon à électron avait été mis au point par Horani et Leach (1961, 1967) pour éviter les émissions parasites : les électrons issus d'un filament de tungstène étaient focalisés et accélérés par un système de plaques et de grilles (fig. I-6). Cette source nettement plus propre avait servi à obtenir le spectre de $^{12}CO_2^+$ à faible résolution. Son inconvénient résidait dans son manque d'intensité.

- Sources Cossart
  D. Cossart (1979) a mis récemment au point une source inspirée du dispositif précédent mais donnant une émission nettement plus intense. Dans son dispositif

Figure I-5 Schéma d'une cathode creuse

Figure I-6 Schéma d'un canon à électron

Fig. I-5

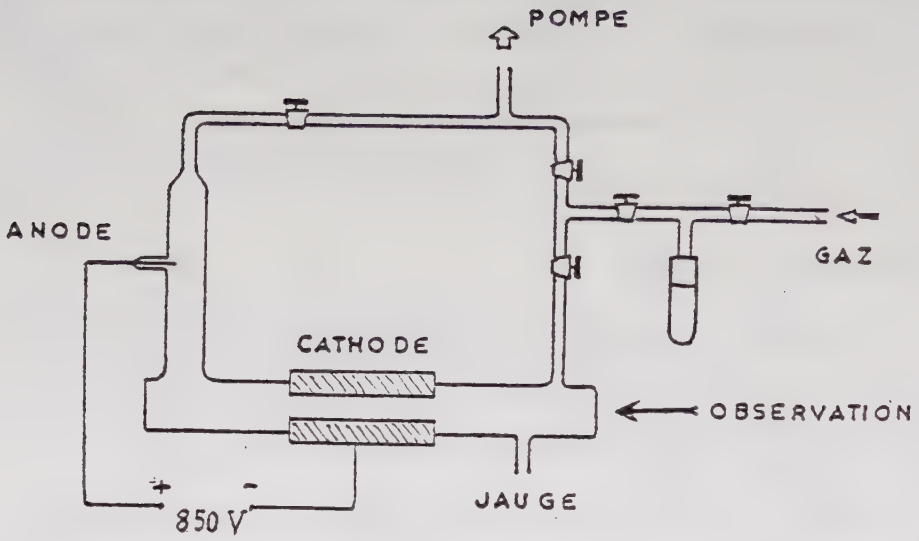
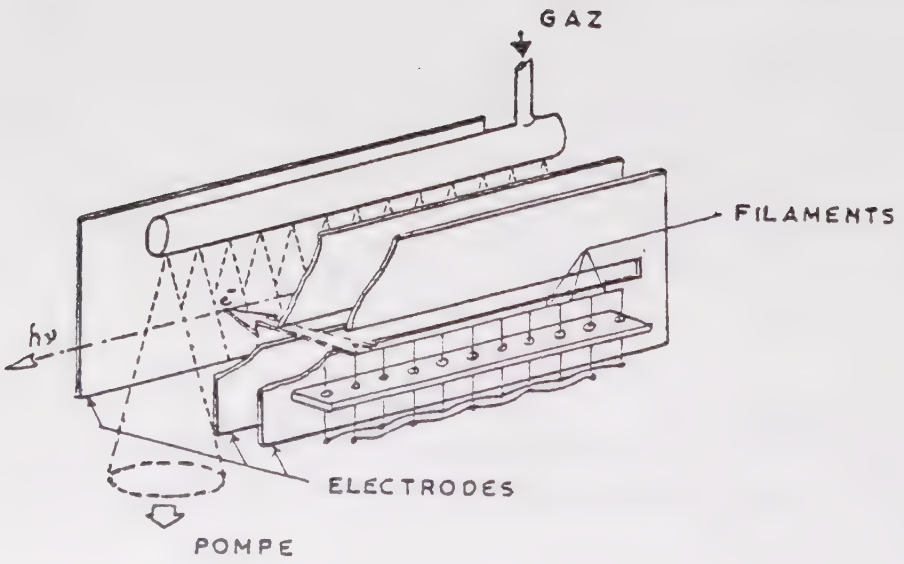


Fig. I-6



(fig. I-7) un champ magnétique d'environ 1000 gauss produit par un aimant en fer à cheval est appliqué perpendiculairement au champ électrique créé par l'application d'une tension de quelques centaines de volts entre deux électrodes ; l'émission des ions positifs est alors géométriquement limitée autour de la cathode. Il suffit d'une faible pression de gaz carbonique (10^{-3} torr) que l'on fait circuler par un système de pompage pour obtenir une émission appréciable. L'observation se fait perpendiculairement aux champs électrique et magnétique.

Les deux sources de type Cossart du tableau (I-1) diffèrent d'une part par la forme des électrodes utilisées : cathode en molybdène et anode en tungstène avec une géométrie en pointe dans la source "Cossart I", électrodes constituées de deux plaques d'acier inox dans la source "Cossart II" ; d'autre part par le fait que dans la source "Cossart I" la cathode est refroidie par un courant d'azote liquide afin de limiter les émissions parasites. Ces émissions parasites sont toutefois très faibles dans ce type de source du fait de la circulation du gaz.

III-2-b - Les spectrographes

L'émission est recueillie dans la direction d'observation par un spectrographe qui assure par l'intermédiaire d'un réseau une dispersion (en Å/mm) indiquée dans le tableau (I-1). La résolution $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ effectivement obtenue dépend en particulier de la distance focale et des fentes dont la largeur est choisie en fonction de l'intensité lumineuse obtenue dans la source. Trois spectrographes différents ont été utilisés :

- à Londres dans le laboratoire du Professeur Callomon un spectrographe Czerny-Turner qui a permis une résolution d'environ 500 000,
- à Meudon un spectrographe très performant construit suivant le montage Eagle. La résolution effectivement obtenue est de 450 000,
- à Orsay un spectrographe Jarrell-Ash de type Ebert dont la résolution a été estimée être de 300 000.

Les caractéristiques des réseaux, les distances focales et les largeurs de fente utilisées sont rassemblées dans le tableau I-3.

TABLEAU I-2

Caractéristiques des différents spectrographes utilisés

Spectrographe	Réseau		Focale	Domaine d'utilisation	Largeur de fente utilisée
	Nombre de traits	Nombre de traits/mm			
Czerny Turner à Londres	76.800	300	4 m	1200-12000 Å	30 µ
Jarrell-Ash à Orsay	18.900 (63 x 300)	300	3 m 40		30 µ
Eagle à Meudon	1.080.000 (300 x 3600)	3.600 (réseau holographique)	10 m	UV-UV lointain	30 µ

III-2-c Etalonnage

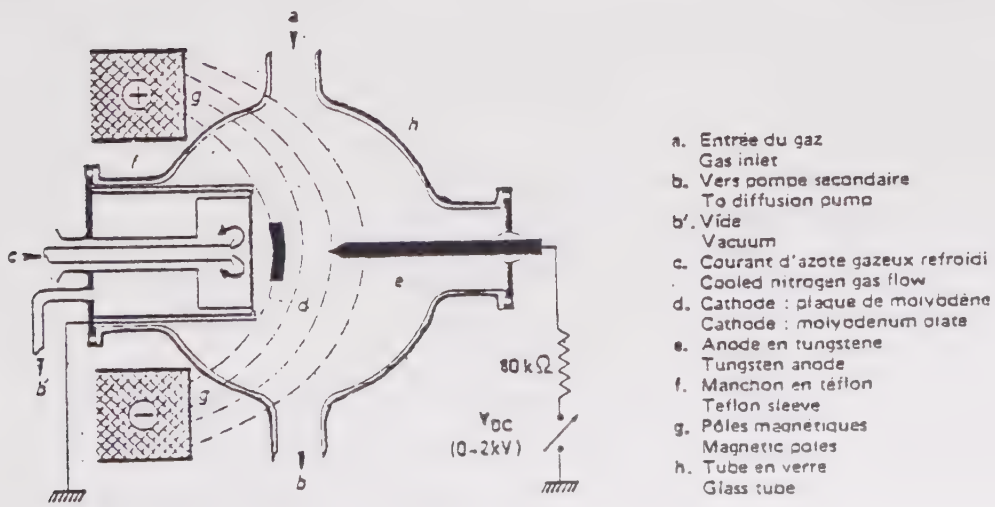
A la sortie du spectrographe la lumière dispersée est photographiée sur une plaque Kodak 103 aO où on enregistre également un spectre de référence.

Ce spectre de référence a été presque toujours celui d'une lampe à cathode creuse fer-néon photographié dans tous les ordres du réseau de façon à avoir le maximum de raies de référence. L'ordre de chacune de ces raies et sa longueur d'onde sont déterminés à l'aide d'une table de données "Cross White Fe-Ne Hollow Cathode".

Pour le spectre de $^{13}CO_2^+$ dans la région 2900 Å, le spectre de référence utilisé a été celui d'une lampe micro-onde de thorium dont les longueurs d'onde des raies sont données par Zalubas (1976), et Zalubas et Corliss (1974).

La position de chaque raie par rapport à une origine arbitraire a été déterminée à l'aide d'un comparateur automatique (soit à Orsay, soit à Meudon) qui permet une précision de 2µ. Une courbe de dispersion est ensuite calculée sur Univac 1110 grâce aux positions des raies de référence ; le programme de calcul fournit ensuite la longueur d'onde et le nombre d'onde de chaque raie. Pour les raies les mieux résolues l'incertitude sur le nombre d'ondes a été estimée à 0,02 cm^{-1}.

Figure I-7 Schéma d'une source "Cossart"



a. Entrée du gaz
Gas inlet
b. Vers pompe secondaire
To diffusion pump
b'. Vide
Vacuum
c. Courant d'azote gazeux refroidi
Cooled nitrogen gas flow
d. Cathode : plaque de molybdène
Cathode : molybdenum plate
e. Anode en tungstène
Tungsten anode
f. Manchon en téflon
Teflon sleeve
g. Pôles magnétiques
Magnetic poles
h. Tube en verre
Glass tube

CHAPITRE II

PRESENTATION D'UN MODELE DE DESCRIPTION DES ETATS ROVIBRONIQUES ADAPTE A L'ETUDE DES PREMIERS ETATS ELECTRONIQUES DE CO_2^+

Une molécule triatomique linéaire d'axe z diffère d'une molécule diatomique par le fait qu'elle peut être pliée dans une conformation instantanée lorsque la vibration de pliage est excitée. Il existe alors un moment angulaire vibrationnel $\vec{G}_z$ qui se couple au moment angulaire orbital $\vec{L}$ des électrons ; l'approximation de Born-Oppenheimer qui consiste à considérer comme indépendants les mouvements des électrons et des noyaux n'est plus une bonne approximation. L'effet du couplage "vibronique" entre $\vec{G}$ et $\vec{L}$ est appelé effet Renner (Renner, 1934). Les niveaux d'énergie résultant de ce couplage sont appelés "vibroniques".

D'autre part s'il est en général possible dans une espèce triatomique de considérer les vibrations comme indépendantes les unes des autres en première approximation, les termes de couplage ainsi négligés* peuvent cependant prendre une importance considérable lors d'une résonance énergétique entre deux niveaux vibroniques. Cet effet est appelé résonance de Fermi.

Nous décrirons qualitativement les différentes interactions qui peuvent avoir lieu dans l'ion CO_2^+ en tant qu'espèce linéaire et en tant qu'espèce triatomique.

En ayant précisé les coordonnées utilisées et les approximations faites, nous donnerons ensuite la forme effective de l'Hamiltonien total ; nous donnerons la forme des fonctions d'onde utilisées et l'expression des éléments de matrice hamiltonienne dans la base des fonctions d'onde $|v_1 v_2 v_3\rangle|\Lambda\ 1\ \Sigma\ J\ P\rangle$.

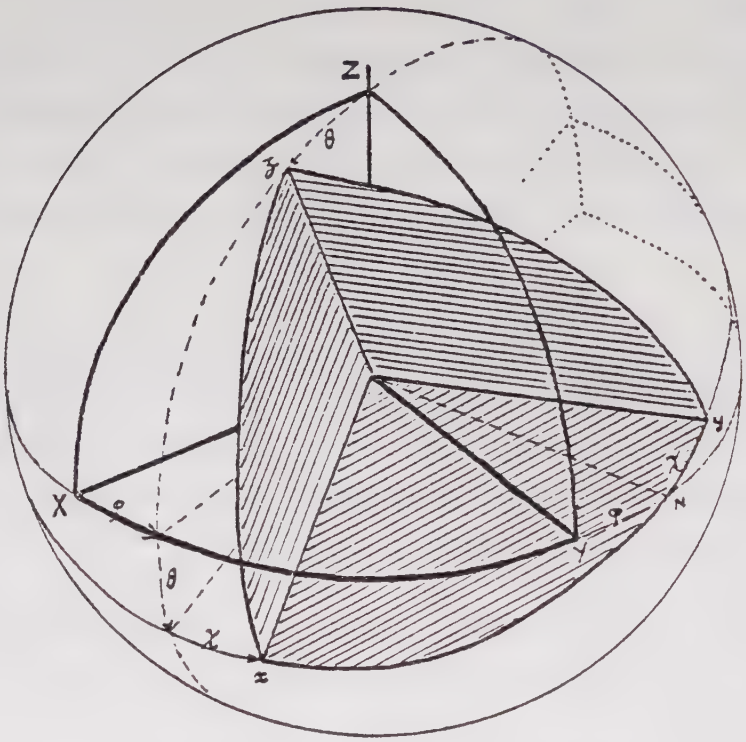
Nous construirons ensuite à partir de ces fonctions d'onde des fonctions d'onde qui soient fonction propre des opérateurs de symétrie de la molécule, et nous déterminerons la parité de ces nouvelles fonctions.

---

* Termes d'anharmonicité.

I - REFERENTIEL

Le référentiel choisi sera un système d'axes x y z dont l'axe z est l'axe internucléaire de la molécule en rotation ; la direction de cet axe z est repérée par les angles θ et Φ par rapport au système d'axes fixes. Le troisième angle d'Euler χ qui détermine l'orientation des axes x et y dans le plan perpendiculaire à z (voir figure ci-dessous)



n'est pas défini dans la configuration d'équilibre linéaire de la molécule. Nous pouvons tourner ce problème en imaginant (Hougen, 1961) la molécule linéaire modifiée par des particules sans masse définissant un axe lié à la molécule mais ne modifiant ni le mouvement des noyaux ni celui des électrons ; l'angle χ serait l'angle précisant l'orientation de cette pseudo-molécule non linéaire, cet angle nous permettra de traiter la molécule linéaire de façon similaire à une molécule pliée.

II - CO_2^+ : ESPECE LINEAIRE

II-1 - Géométrie de CO_2^+

Les diagrammes de Walsh (1953) donnent pour une molécule XY_2 la variation de l'énergie de chaque orbitale moléculaire, construite comme combinaison linéaire d'orbitales atomiques, en fonction de l'angle YXY ; ils permettent de prévoir d'après la fig. (II-1) une géométrie linéaire pour les configurations mettant en jeu les orbitales $3\sigma_g$, $2\sigma_u$, $4\sigma_g$, $3\sigma_u$, $1\pi_u$, $1\pi_g$. Ce n'est que pour des configurations de plus haute énergie pour lesquelles l'orbitale $2\pi_u$ serait partiellement remplie que la géométrie d'équilibre aurait tendance à être pliée.

L'espèce CO_2^+ possédant d'autre part un centre d'inversion, la description des premiers états électroniques de CO_2^+ se fera dans le groupe de symétrie $D_{\infty h}$.

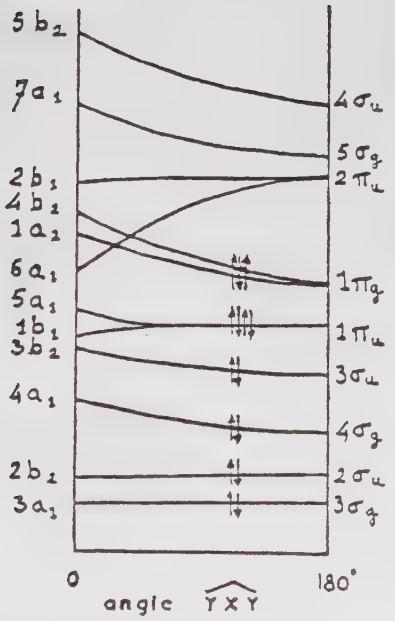


Figure II-1 Diagramme de Walsh pour une molécule XY_2

II-2 - Peuplement des orbitales moléculaires

Les orbitales moléculaires de la molécule linéaire CO_2 sont schématisées fig. (II-2) comme combinaisons linéaires des orbitales de valence 2s et 2p du carbone et de l'oxygène. Les 15 électrons de valence de l'ion CO_2^+ se répartissent dans ces orbitales suivant différentes configurations qui s'écrivent par ordre d'énergie croissante :

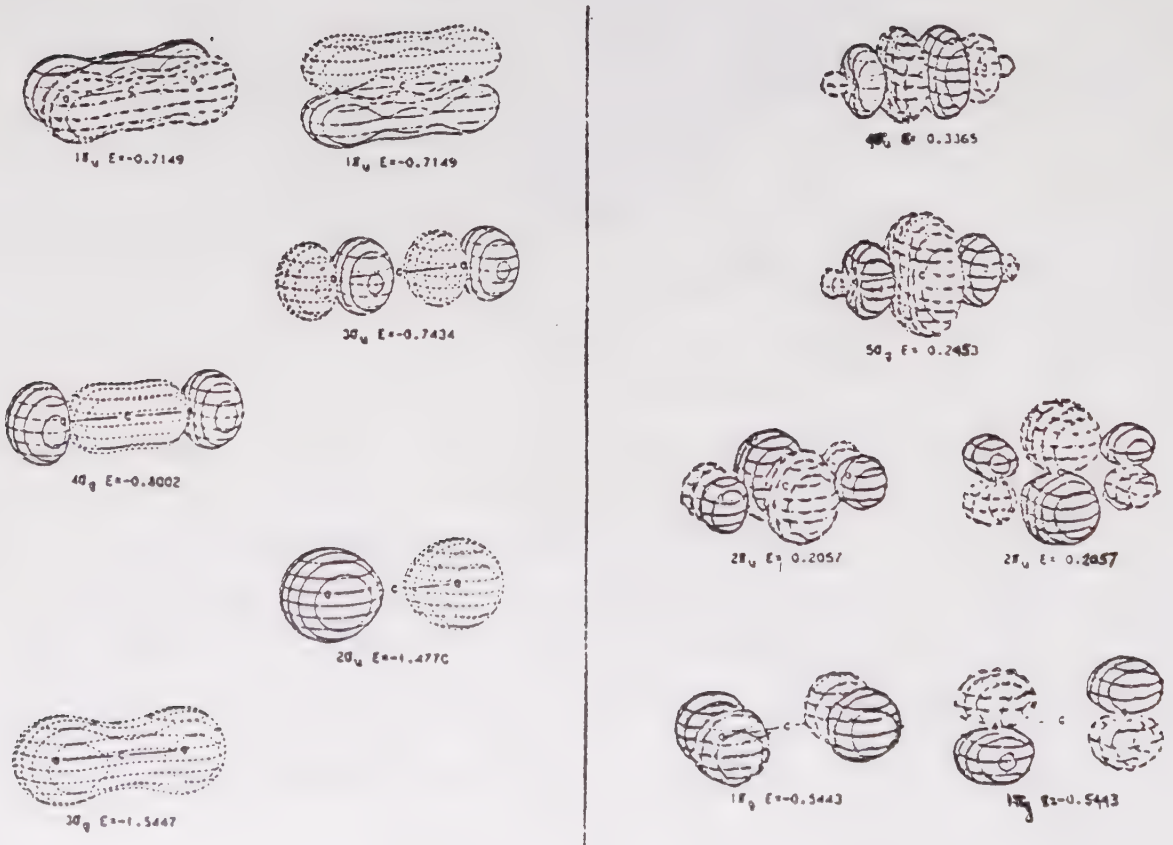
$$\ldots\ldots(3\sigma_g)^2\,(2\sigma_u)^2\,(4\sigma_g)^2\,(3\sigma_u)^2\,(1\pi_u)^4\,(1\pi_g)^3 \quad : \quad \text{état } \tilde{X}$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(4\sigma_g)^2\,(3\sigma_u)^2\,(1\pi_u)^3\,(1\pi_g)^4 \quad : \quad \text{état } \tilde{A}$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(4\sigma_g)^2\,(3\sigma_u)\,(1\pi_u)^4\,(1\pi_g)^4 \quad : \quad \text{état } \tilde{B}$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(4\sigma_g)\,(3\sigma_u)^2\,(1\pi_u)^4\,(1\pi_g)^4 \quad : \quad \text{état } \tilde{C}$$

Figure II-2 Schéma des orbitales moléculaires de CO_2 (W.J. Jorgensen ; L. Salem (1972)



II-3 - Moment orbital électronique

Comme dans une molécule diatomique le mouvement des électrons autour de l'axe internucléaire donne naissance à un moment orbital électronique $\vec{L}$:

$$\vec{L} = \sum_{ki}\sum m_i \vec{v}_i \wedge \vec{r}_{ik}$$

dont la projection $\vec{L}_z$ sur l'axe est quantifiée. L'équation de Schödinger décrivant l'ensemble des électrons pour une position fixe des noyaux devant être invariante par rapport à la rotation de l'ensemble du système autour de l'axe z, les fonctions propres électroniques seront des combinaisons linéaires de fonction de la forme :

$$\Psi_e = \eta(q).e^{\pm i\Lambda\nu}$$

où Λ est un entier positif

ν est l'angle coordonnée conjuguée de l'opérateur $L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \nu}$

$\eta(q)$ est une fonction des coordonnées cylindriques ρ_i, z_i des électrons et des angles azimutaux relatifs $\nu'_i = \nu_i - \nu$ des électrons.

L'opérateur $\vec{L}_z$ agissant sur les fonctions d'onde électroniques a pour valeurs propres $\pm \Lambda \hbar$. Pour des raisons de symétrie les fonctions d'onde électroniques $\Psi_e^{\pm}$ pour une même valeur de Λ et de ν sont dégénérées pour $\Lambda \neq 0$. Toute combinaison linéaire de ces fonctions d'onde sera encore solution de l'équation de Schrödinger avec la même valeur propre.

II-4 - *Interaction spin orbite*

Comme dans une molécule diatomique on définira un moment angulaire de spin $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$. Si $\Lambda \neq 0$ le champ magnétique créé le long de l'axe internucléaire par la circulation des électrons entraîne une précession de $\vec{S}$ autour de l'axe z. La projection $\vec{\Sigma}$ de $\vec{S}$ sur l'axe internucléaire peut prendre les valeurs S, S - 1, ..., - S.

Pour une valeur de Λ il y a $2S + 1$ valeurs du moment angulaire total $\Omega = \Lambda + \Sigma$ sur l'axe z.

L'interaction entre le moment de spin des électrons et le champ magnétique produit par la circulation des électrons entraîne une levée de dégénérescence des niveaux électroniques de $\Lambda \neq 0$. Cette interaction spin orbite fait apparaître $2S + 1$ composantes dont les énergies en première approximation peuvent se mettre sous la forme

$$E = E^0 + A.\Lambda\Sigma$$

En effet l'énergie magnétique est le produit du champ magnétique qui implique la précession de $\vec{S}$ autour de l'axe z (proportionnel à Λ) et du moment magnétique de spin dans la direction du champ (proportionnel à Σ). A est la constante de couplage spin orbite pour un multiplet considéré.

II-5 - *Etats spectroscopiques de CO_2^+*

Dans le groupe de symétrie $D_{\infty h}$ la nomenclature des états spectroscopiques associés aux configurations électroniques écrites au § II-2 s'écrira $\Sigma\ \Pi\ \Delta\ \Phi$ suivant la valeur de $\Lambda = 0, 1, 2, 3$;

— la multiplicité de spin $(2S + 1)$, où S est le moment de spin total des électrons, est indiquée à gauche en haut de la lettre grecque ;

- la lettre u ou g apposée en indice inférieur indique la parité de la fonction d'onde électronique par rapport à la permutation des noyaux (états pairs g ; états impairs u) ;

- le signe + ou - en indice supérieur indique la parité de la fonction d'onde électronique Σ lors de la réflexion des électrons dans un plan passant par l'axe.

Les premiers états électroniques de CO_2^+ seront alors notés :

$$\tilde{X} : {}^2\Pi_g \qquad \tilde{A} : {}^2\Pi_u \qquad \tilde{B} : {}^2\Sigma_u^+ \qquad \tilde{C} : {}^2\Sigma_g^+$$

Ces états sont des états doublets pour lesquels l'interaction spin orbite lève la dégénérescence ; ils ont une configuration d'équilibre linéaire.

Les états $\tilde{X}$ et $\tilde{A}$ électroniquement dégénérés subiront une levée de dégénérescence par l'effet Renner.

III - CO_2^+ ESPECE TRIATOMIQUE

III-1 - Les vibrations

L'espèce triatomique linéaire CO_2^+ possède 3 n - 5 = 4 degrés de liberté de vibration. On peut les classer en trois modes de vibration adaptés à la symétrie de la molécule :

- un mode ν_1 d'élongation symétrique des liaisons CO de symétrie Σ_g^+ ;

- un mode ν_3 d'élongation antisymétrique des liaisons CO de symétrie Σ_u^+ ;

- et un mode ν_2 de pliage autour de l'atome C. Ce mode, doublement dégénéré, est de symétrie Π_u.

On peut supposer ces vibrations harmoniques en première approximation.

Figure II-4 Courbes d'énergie potentielle, en fonction de la longueur de la liaison CO, des premiers états électroniques de CO_2^+

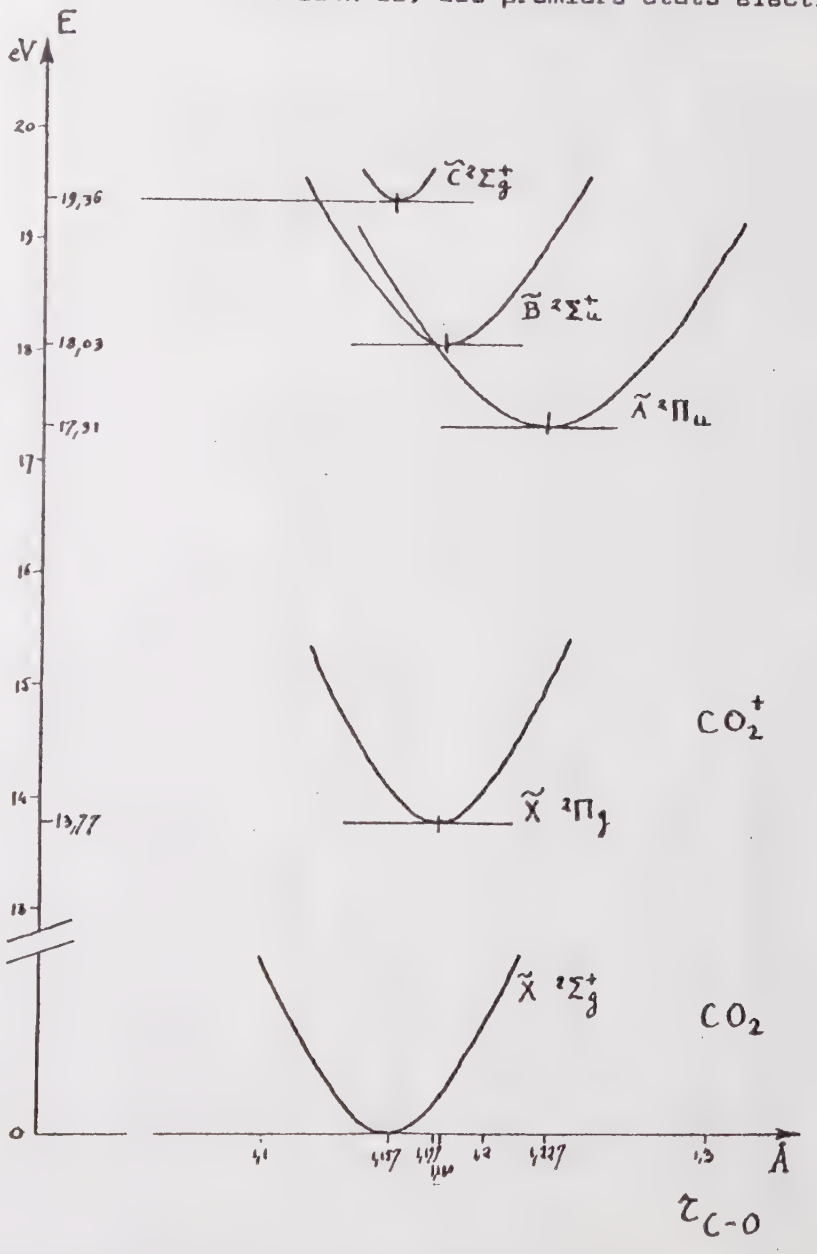
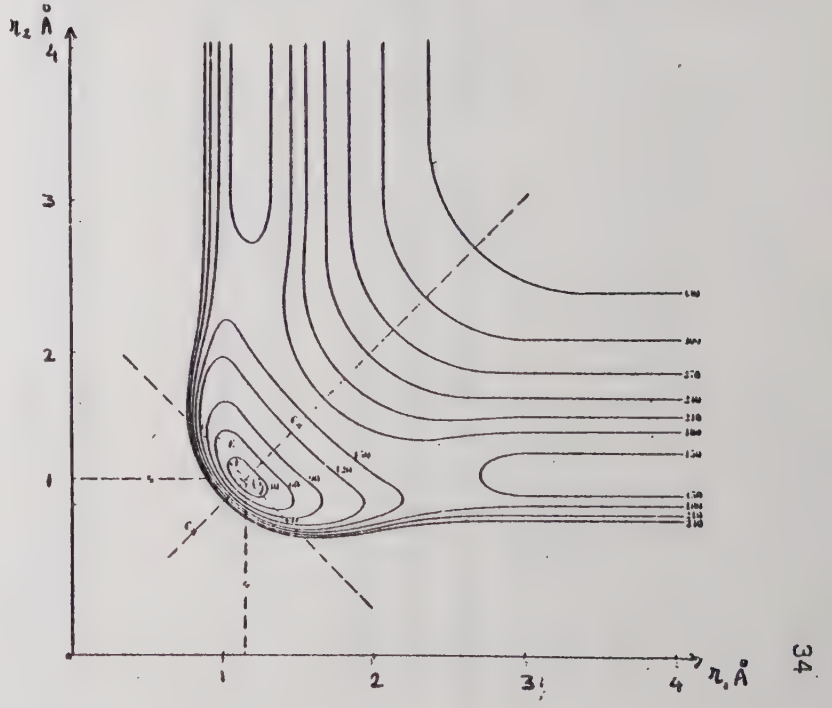
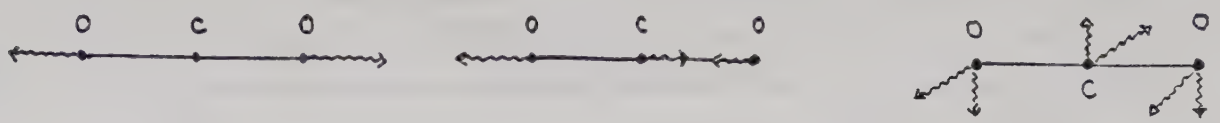


Figure II-3

Surface de potentiel de CO_2 : courbes de niveau



Ces vibrations schématisées ci-dessous sont en première approximation indépendantes les unes des autres.



III-2 - *Les surfaces de potentiel*

L'énergie potentielle du système noyaux, électrons en fonction de la conformation instantanée des noyaux pourrait être représentée par une hyper surface à trois dimensions (dont une doublement dégénérée serait par exemple l'amplitude angulaire).

On utilise habituellement soit une représentation des courbes de niveaux en deux dimensions (fig. II-3) par exemple pour décrire l'énergie potentielle en fonction de l'élongation de chacune des liaisons CO ; soit des coupes des surfaces de potentiel selon une seule variable par exemple l'élongation de la liaison CO (les autres variables étant nulles).

La figure II-4 donne une telle représentation pour les premiers états électroniques de CO_2^+ : on voit que la longueur de la liaison CO est à peu près la même dans les états $\tilde{X}$ et $\tilde{B}$ de CO_2^+ mais que cette liaison est un peu plus longue que dans l'état $\tilde{X}$ de CO_2 et qu'elle s'allonge notablement dans l'état $\tilde{A}$ de CO_2^+. Pour obtenir l'ion CO_2^+ dans l'état $\tilde{X}$ à partir de CO_2 c'est un électron d'une orbitale non liante π_g qui est éjecté, son départ ne modifie pas énormément la longueur de la liaison CO ; pour passer à l'état $\tilde{A}$ il faut maintenant faire passer schématiquement un électron d'une orbitale liante π_u dans une orbitale non liante π_g ce qui implique une modification notable de la liaison CO du fait de l'atteinte à la cohésion de l'ensemble ; pour passer de l'état $\tilde{X}$ à l'état $\tilde{B}$ de CO_2^+ c'est un électron de l'orbitale σ_u ayant un noeud sur le carbone qui passe dans l'orbitale non liante π_g sans grande modification de géométrie.

Eland (1972) et Eland et Berkowitz (1977) ont montré que l'état $\tilde{C}$ était totalement prédissocié ; cependant par P.E.S. Eland et Danby (1968) avaient pu déterminer la fréquence ν_1 dans l'état $\tilde{C}$. La valeur de cette fréquence (ω_1 = 1356 ± 30 cm^{-1}) est très voisine de la valeur de ν_1, dans l'état $\tilde{X}$ de CO_2 (1337 cm^{-1}) ce qui laisse supposer une longueur d'équilibre de la liaison CO dans l'état $\tilde{C}$ de CO_2^+ très voisine de 1,16 Å.

Figure II-5 Représentation schématique de la vibration de pliage dans l'espèce CO_2^+

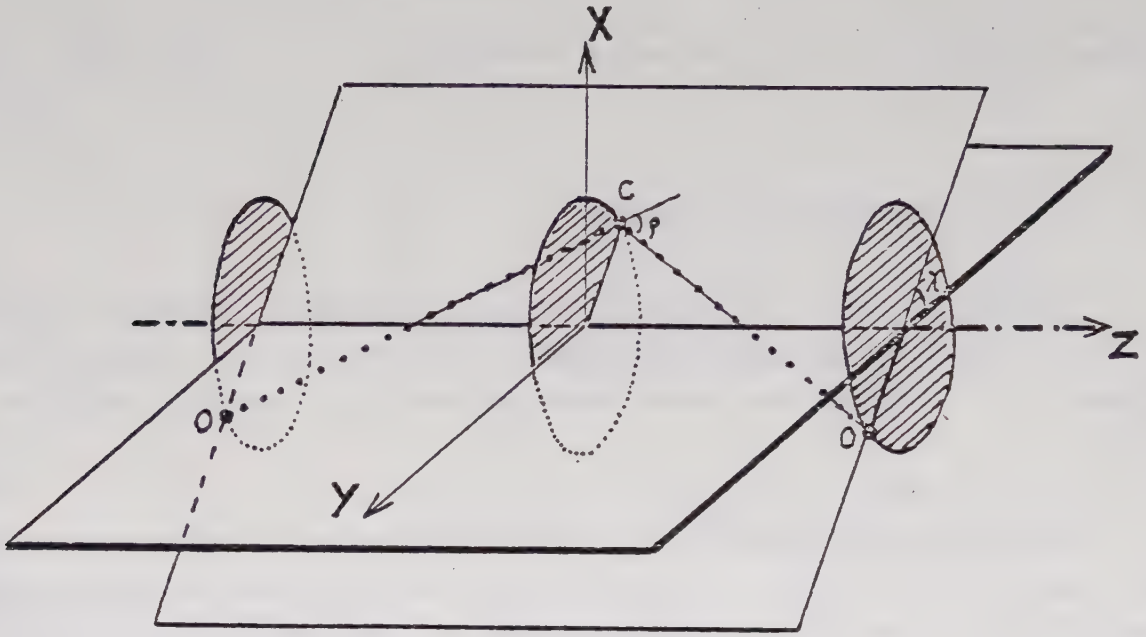
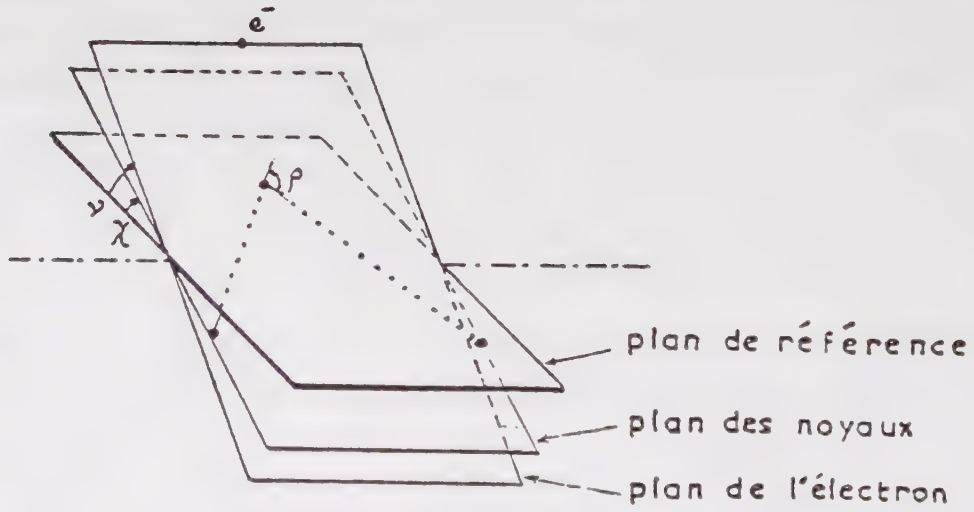


Figure II-6 Définition de coordonnées ρ et χ décrivant la vibration de pliage



III-3 - *Nature de l'effet Renner*

La vibration doublement dégénérée ν_2 peut être considérée soit comme deux vibrations dans deux plans perpendiculaires décrites à l'aide d'une coordonnée suivant l'axe x et d'une coordonnée suivant l'axe y soit comme une rotation de la molécule pliée autour de l'axe défini par sa position d'équilibre linéaire (fig. II-5).

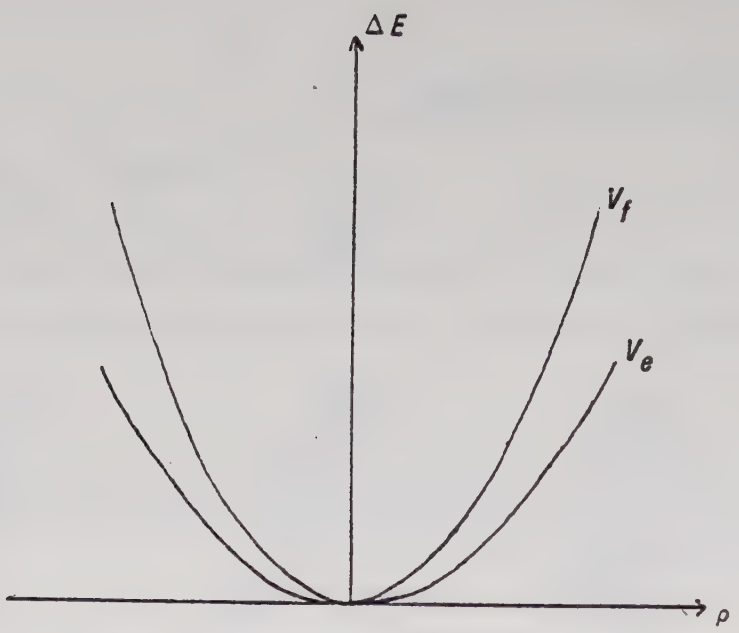
Cette rotation est caractérisée par un moment angulaire G_z. Les nombres quantiques v_{2x} et v_{2y}, liés aux deux vibrations dans une représentation cartésienne, peuvent être remplacés par :

$$v_2 = v_{2x} + v_{2y}$$
$$l = v_{2x} - v_{2y}$$

l pouvant prendre les valeurs v_2, $v_2 - 2$, $v_2 - 4$ ..., $- v_2$; ce nombre caractérise l'amplitude du moment angulaire engendré par le mouvement circulaire.

La vibration ν_2 peut être alors décrite à l'aide d'une coordonnée ρ donnant l'amplitude du mouvement angulaire et d'une coordonnée χ décrivant l'angle que fait le plan de la molécule pliée avec le plan de référence (Fig. II-6). Cet angle χ est le même que l'angle d'Euler qui apparaît dans le schéma du référentiel.

Lorsque la vibration de pliage est excitée, la symétrie cylindrique du champ électrostatique d'attraction électrons-noyaux se trouve détruite. A chaque instant un plan (celui des noyaux) joue un rôle particulier, empêchant une densité de présence homogène des électrons autour de l'axe internucléaire défini dans la position d'équilibre : le mouvement des électrons n'est plus indépendant de celui des noyaux, l'approximation de Born Oppenheimer n'est plus valable. Si on autorise une "trajectoire" à chaque électron, on peut dire que les électrons qui passent dans le plan des noyaux subissent à ce moment-là une attraction plus forte que les autres. Il y a levée de la dégénérescence de l'énergie électronique lorsqu'on passe d'une conformation linéaire à une conformation pliée. On peut alors définir deux états électroniques d'énergie différente décrits par des fonctions d'onde dépendant des coordonnées des électrons et des noyaux. Ces fonctions d'onde doivent bien sûr avoir la symétrie de la molécule : l'une Ψ_e sera symétrique par rapport à une réflexion des coordonnées électroniques dans le plan moléculaire, l'autre Ψ_f sera antisymétrique. Les courbes d'énergie potentielle issues de l'état $\tilde{X}\ ^2\Pi_g$ de CO_2^+ sont dessinées ci-dessous :



où ρ est l'amplitude angulaire de la vibration. On désignera par k_e et k_f les constantes de force harmoniques des deux courbes de potentiel.

La première méthode pour tenir compte de ce couplage vibronique fut proposée par Renner (1934) puis modifiée par Pople et Longuet-Higgins (1958). Elle s'applique dans la région conformationnelle où l'écart à la linéarité est faible (ρ petit). Dans cette région les deux courbes de potentiel sont peu séparées et peuvent être toutes les deux représentées par une courbe moyenne $\frac{1}{2}(V_e + V_f)$ due à un oscillateur doublement dégénéré de constante de force $k = \frac{1}{2}(k_e + k_f)$. L'effet de couplage est alors traité comme une perturbation proportionnelle à l'écart entre les courbes de potentiel Ve et Vf dues à des oscillateurs de constante de force k_e et k_f. Si ces oscillateurs sont supposés harmoniques l'énergie totale d'interaction entre les électrons et le multipôle instantané créé par le mouvement des noyaux peut s'écrire pour des raisons de symétrie comme une fonction paire de l'angle $(\nu - \chi)$ proportionnelle à l'angle ρ. On écrira :

$$H_{RT} = j_1.\rho.\cos(\nu - \chi) + j_2.\rho^2.\cos 2(\nu - \chi)$$

où j_1 et j_2 sont des fonctions des coordonnées électroniques autres que ν. Nous donnerons plus loin la forme effective de cet opérateur.

La méthode proposée plus tard par Dixon (1960, 1963) pour décrire la structure vibrationnelle d'une molécule pliée considère au contraire la levée de dégénérescence électronique comme établie à l'ordre zéro et traite les deux composantes électroniques comme deux états Born Oppenheimer différents couplés par interaction Coriolis.

Jungen et Merer (1976) ont proposé plus récemment un traitement unifié de l'effet Renner s'appliquant à toutes les formes de molécules triatomiques en utilisant la base de fonctions d'onde des molécules linéaires. Cette méthode numérique très générale ne met cependant en jeu que la vibration ν_2 supposée indépendante des autres vibrations.

Dans notre cas, où, comme nous le verrons plus loin, une résonance de Fermi apparaît entre les niveaux 100 et 020 de l'état $\tilde{X}\ ^2\Pi_g$, nous avons dû traiter le problème en introduisant l'effet Renner comme une perturbation d'une molécule linéaire dans une base de fonctions d'onde du type

$$|\Lambda S\Sigma\rangle\ v_1 v_2^l v_3\rangle$$

III-4 - Interaction entre les vibrations - Résonance de Fermi

Lorsqu'on tient compte de l'anharmonicité des vibrations, ν_1 ne peut plus être schématisée (Fig. II-3) comme une vibration selon l'axe AA' (pour lequel $r_1 = r_2$) de même que la vibration ν_3 ne peut plus être schématisée comme une vibration selon l'axe BB' (pour lequel $\Delta r_1 = - \Delta r_2$). Le point représentant le mouvement trace une courbe de Lissajous dans la région ABA'B'.

L'énergie potentielle, qui pour des vibrations harmoniques s'écrivait

$$2\,V = \sum_i \sum_j k_{ij}\, q_i\, q_j$$

où les q_i q_j sont les coordonnées cartésiennes de déplacements devient alors :

$$2V = \sum_{ij}\sum k_{ij}q_iq_j + \sum_{ijk}\sum\sum f_{ijk}q_iq_jq_k + \sum_{ijkl}\sum\sum\sum g_{ijkl}q_iq_jq_kq_l + \ldots$$

La résolution des mouvements de vibration en un nombre donné de mouvements simples (décrits par des coordonnées normales) n'est plus rigoureusement possible. On pourra néanmoins définir les fréquences ω_1 ω_2 et ω_3 à l'ordre zéro pour de petites amplitudes. L'énergie vibrationnelle apparaissant alors sous la forme :

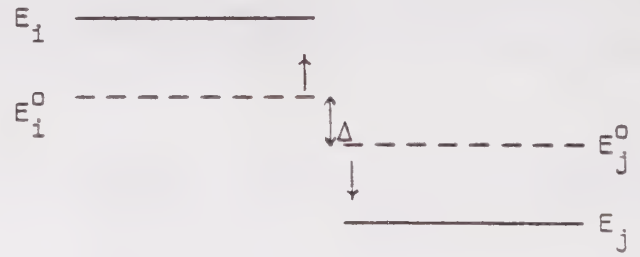
$$G(v_1v_2v_3) = \sum_{i=1}^{3}\omega_i(v_i + \frac{di}{2}) + \sum_{i=1}^{3}\sum_{j=2}^{3} x_{ij}(v_i + \frac{di}{2})(v_j + \frac{dj}{2}) + g_{22}.l^2$$

avec $d_1 = d_3 = 1$ et $d_2 = 2$, où l est le deuxième nombre quantique associé à la vibration doublement dégénérée.

Lorsqu'une coïncidence accidentelle survient entre deux niveaux d'énergie, il se produit une résonance observée et décrite pour la première fois par Fermi (1931) dans le cas de CO_2 dans un état $^1\Sigma^+$. Cette coïncidence survient pour tous les systèmes à 15 ou 16 électrons de valence pour lesquels $\nu_1 \sim 2\ \nu_2$.

Les termes d'anharmonicité de l'énergie potentielle peuvent alors être considérés comme un potentiel perturbateur H_F qui couple entre eux des états définis à l'approximation harmonique. H_F étant totalement symétrique, les états vibrationnels ne pourront interagir que s'ils ont même symétrie.

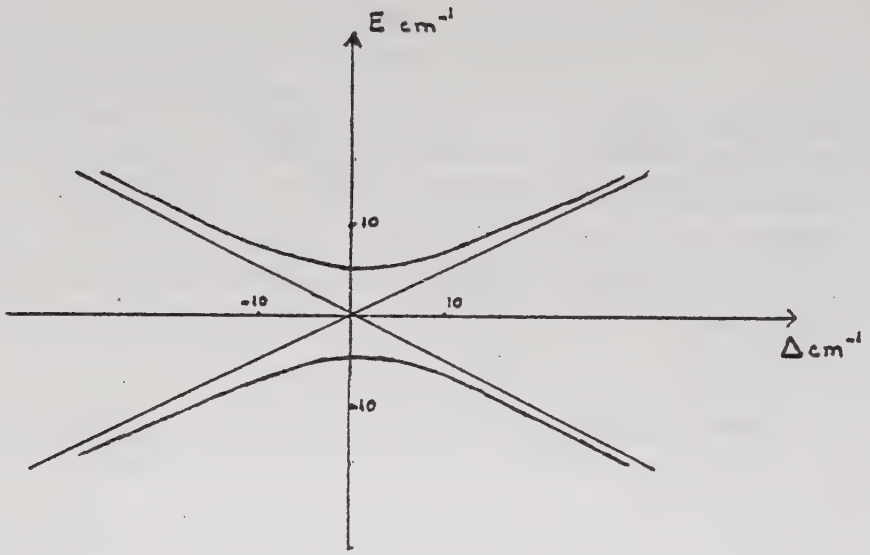
Les niveaux d'énergie en quasi coïncidence se repoussent alors l'un l'autre :



Les états résultant du mélange ont des énergies que l'on peut calculer par un traitement de perturbation au premier ordre

$$E = \frac{1}{2}\left[E_i^o + E_j^o\right] \pm \frac{1}{2}\left[4|H_{ij}|^2 + \Delta^2\right]^{1/2} \qquad \text{avec } \Delta = E_i^o - E_j^o$$

En fonctiçn de la séparation des niveaux à l'ordre zéro, la position relative des niveaux perturbés pour un même H_{ij} et une même énergie moyenne $\frac{1}{2}\left[E_i^o + E_j^o\right]$ est représentée ci-dessous :



Lorsque la résonance a lieu dans un état électronique Π subissant une levée de dégénérescence par effet Renner, les deux courbes de potentiel V^e et V^f ne sont pas affectées de la même façon par l'anharmonicité. On peut alors écrire l'opérateur de perturbation H_F sous la forme de deux termes dont l'un traduit l'anharmonicité moyenne des deux courbes de potentiel et l'autre la différence d'anharmonicité entre les deux courbes. Hougen (1962-a) a proposé, comme nous le verrons plus loin, un opérateur effectif permettant de traiter la résonance en tenant compte du couplage vibronique.

III-5 - La rotation

Avant de considérer la rotation dans la molécule, nous allons rappeler les différents moments angulaires présents dans la molécule ainsi que les nombres quantiques associés à ces moments angulaires et à leur projection sur l'axe z.

Moment angulaire		Nombre quantique	
		Total	Projection sur Oz
Orbitale électronique	$\vec{L}$	L	Λ
Spin électronique	$\vec{S}$	S	Σ
Vibrationnel	$\vec{G}$	G	l
Rotationnel	$\vec{R}$	R	
Total	$\vec{J}$	J	P

Si la molécule est considérée comme un rotateur rigide, la rotation des noyaux dans une molécule linéaire engendre un moment cinétique $\vec{R}$ perpendiculaire à l'axe et on définira comme dans une molécule diatomique une constante de rotation $B_e = \frac{h}{8\pi^2 I_e c}$ où I_e est le moment d'inertie de la molécule linéaire à l'équilibre. Le nombre quantique R n'est pas en général un bon nombre quantique. La rotation est caractérisée par le moment angulaire total J de la molécule :

$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} + \vec{G} + \vec{R}$ dont la projection sur l'axe est

$P = L_z + S_z + G_z$

En fait le rotateur n'est pas rigide, et il existe une interaction entre les mouvements de rotation et de vibration, que l'on peut traiter comme une perturbation du fait de la différence d'ordre de grandeur des énergies mises en jeu. Ces perturbations se traduisent par plusieurs effets :

— d'une part il apparaît un terme de distorsion dépendant de J

— d'autre part pendant une vibration la distance interatomique, donc le moment d'inertie, donc la constante de rotation, varient. La période de vibration étant très inférieure à la période de rotation, on peut prendre pour chaque niveau de vibration une valeur moyenne de B que l'on peut développer en fonction de la valeur à l'équilibre de B :

$$B_{v_1 v_2 v_3} = B_e - \alpha_1\left(v_1 + \frac{1}{2}\right) - \alpha_2(v_2 + 1) - \alpha_3\left(v_3 + \frac{1}{2}\right)$$

Ces coefficients α contiennent trois contributions (Dennison, 1940)

$$\alpha_i = \alpha_i^{\text{harm.}} + \alpha_i^{\text{anharm.}} + \alpha_i^{\text{Coriolis}}$$

$$\alpha_1^{\text{harm.}} = \frac{-6 B_e^2}{\omega_1} \qquad \alpha_1^{\text{anh.}} = \frac{-24 B_e^3 I_e^{3/2}}{\omega_1^3} \cdot \frac{f111}{hc} \qquad \alpha_1^{\text{Cor.}} = 0$$

$$\alpha_2^{\text{harm.}} = \frac{B_e^2}{\omega_2} \qquad \alpha_2^{\text{anh.}} = \frac{-8 B_e^3 I_e^{3/2}}{\omega_1^2 \omega_2} \cdot \frac{f122}{hc} \qquad \alpha_2^{\text{Cor.}} = \frac{4 B_e^2 \omega_2}{(\omega_3^2 - \omega_2^2)}$$

$$\alpha_3^{\text{harm.}} = \frac{2 B_e^2}{\omega_3} \qquad \alpha_3^{\text{anh.}} = \frac{-8 B_e^3 I_e^{3/2}}{\omega_1^2 \omega_3} \cdot \frac{f133}{hc} \qquad \alpha_3^{\text{Cor.}} = \frac{-8 B_e^3 \omega_3}{(\omega_3^2 - \omega_2^2)}$$

La partie harmonique vient de la modification du moment d'inertie avec la longueur de la liaison pour les différents niveaux de vibration ; le deuxième terme vient du fait que l'anharmonicité des vibrations augmente la longueur moyenne d'une liaison par rapport à sa longueur d'équilibre et le troisième terme vient de l'accélération de Coriolis qui apparaît lorsqu'on repère le mouvement de la particule par rapport à un système de coordonnées tournant uniformément.

IV - TRAITEMENT QUANTITATIF DU PROBLEME ROVIBRONIQUE

IV-1 - Coordonnées

Les neuf coordonnées cartésiennes a_i définissant la position d'équilibre des noyaux i dans le repère x y z lié à la molécule sont définies à partir des coordonnées cartésiennes r_i dans le repère fixe par

$$\vec{r}_i = \vec{r} + \vec{a}_i + \vec{d}_i$$

où $\vec{r}$ est le vecteur position de l'origine du repère x y z dans le repère X Y Z

et $\vec{d}_i$ est le vecteur déplacement (supposé de faible amplitude) du noyau i autour de sa position d'équilibre.

A partir des neuf coordonnées de déplacement d_i (composantes des $\vec{d}_i$) on peut définir en écrivant les conditions d'Eckart :

— trois coordonnées de translation qui sont les coordonnées du centre de la molécule,

— deux coordonnées de rotation qui sont les angles θ et φ précédemment définis

et les quatre degrés de liberté de vibrations moléculaires seront décrits par quatre coordonnées normales de vibration Q_k définies par :

$$\vec{d}_i = \sqrt{M_i} \cdot \sum_k \vec{l}_i^k Q_k$$

les coefficients l_{ix}^k l_{iy}^k l_{iz}^k étant tels que $\sum_i m_i \vec{d}_i^2 = \sum_k Q_k^2$

soit Q_1 associée à la vibration ν_1

Q_3 associée à la vibration ν_3

Q_{2x} et Q_{2y} associées à la vibration ν_2

Les coordonnées normales Q_{2x} et Q_{2y} associées à la vibration de pliage peuvent être remplacées, comme nous l'avons vu, par les coordonnées angulaires ρ et χ qui leur sont liées par les relations :

$$Q_{2x} = \sqrt{I} \cdot \rho \cdot \cos \chi$$
$$Q_{2y} = \sqrt{I} \cdot \rho \cdot \sin \chi$$

où I est le moment d'inertie de la molécule linéaire.

IV-2 - Approximation "crude-adiabatique"

Nous avons indiqué précédemment que pour pouvoir rendre compte de résonances de Fermi entre niveaux vibroniques nous devions introduire l'effet Renner comme une perturbation d'une molécule linéaire : les fonctions d'onde vibroniques à l'ordre zéro que nous allons utiliser vont donc être construites comme produits d'une fonction d'onde électronique $\Psi_{el}(q.Q)$ et d'une fonction d'onde nucléaire $\chi(Q)$. De plus, puisque ce traitement n'est valable que pour une coordonnée angulaire ρ très petite pour qu'on puisse confondre les deux courbes de potentiel qui apparaissent du fait de l'effet Renner, nous prendrons comme fonction d'onde électronique

$$\Psi_{el}(q,Q) = \Psi_{el}(q,Q_o)$$

où Q_o sont les coordonnées des noyaux dans leur position d'équilibre. Autrement dit nous fixerons la fonction d'onde électronique à la valeur qu'elle a pour la configuration d'équilibre (en particulier $\rho = o$). Cette approximation "crude-adiabatique" se justifie par le fait que la fonction d'onde électronique ne varie que faiblement en fonction des coordonnées nucléaires.

IV-3 - L'Hamiltonien

L'Hamiltonien de la molécule triatomique linéaire tenant compte des effets relativistes va s'écrire dans le cadre des approximations définies jusqu'ici.

$$H = T_e + T_n + H_{SO} + H_{RT} + H_F$$

où T_e et T_n sont les opérateurs énergie cinétique des électrons et des noyaux,

H_{SO} est l'opérateur relativiste d'interaction spin orbite

H_{RT} est l'opérateur de perturbation Renner décrivant l'interaction entre les noyaux et les électrons,

H_F est l'opérateur décrivant une résonance de Fermi.

Nous allons tout d'abord séparer la vibration de la rotation dans l'opérateur T_n comme cela est fait habituellement dans une molécule diatomique puis indiquer la forme de la fonction d'onde totale à l'ordre zéro. Nous donnerons ensuite les expressions des éléments de matrice non nuls des différents opérateurs effectifs écrits de telle sorte que les "énergies" s'expriment en cm^{-1}

IV-3-a - Séparation de la rotation et de la vibration

En mécanique classique, dans l'hypothèse des petits déplacements, l'énergie cinétique T_n des noyaux s'écrit dans le repère moléculaire :

$$2T_n = \dot{\vec{r}}^{\,2}(\Sigma M_i) + \Sigma M_i.\dot{\vec{d}}_i^{\,2} + \Sigma M_i[\vec{\omega}\wedge(\vec{q}_i + \vec{d}_i)]^2 + 2\,\vec{\omega}.\Sigma M_i(\vec{q}_i + \vec{d}_i)\wedge\dot{\vec{d}}_i$$

où $\vec{\omega}$ est la vitesse angulaire du système d'axes moléculaires.

A partir des coefficients l_i définissant les coordonnées normales en fonction des déplacements d_i des atomes (§ IV-1) on définit les coefficients de Coriolis :

$$\vec{\zeta}_{kr} = \sum_i \vec{l}_i^{\,k} \wedge \vec{l}_i^{\,r}$$

qui permettent de définir les coordonnées de symétrie $\bar{Q}_k$ en fonction des coordonnées normales Q_k.

$$\bar{Q}_1 = \zeta_{32}\, Q_1 - \zeta_{12}\, Q_3$$

$$\bar{Q}_3 = \zeta_{12}\, Q_1 + \zeta_{32}\, Q_3$$

Si on note $\bar{P}_i$ le moment conjugué $-i\hbar \frac{\partial}{\partial \bar{Q}_i}$ de la coordonnée de symétrie $\bar{Q}_i$, les composantes du moment vibrationnel total $\vec{G}$ (dont nous avons déjà introduit la composante G_z au § III-3) s'écrivent [voir par exemple : Wilson, Delcius et Cross (1955)] :

$$G_x = Q_{2y} \cdot \bar{P}_3 - \bar{Q}_3 \cdot P_{2y}$$

$$G_y = \bar{Q}_3 \cdot P_{2x} - Q_{2x} \cdot \bar{P}_3$$

$$G_z = Q_{2x} \cdot P_{2y} - Q_{2y} \cdot P_{2x}$$

Pour des raisons de symétrie (Amat, 1958) on aura pour une espèce linéaire XY_2 :

$$\zeta_{23} = -\zeta_{32} \; ; \; \zeta_{12} = 0$$

La relation $\sum_n \zeta_{n2}^2 = 1$ implique alors $\zeta_{32} = 1$

donc $\bar{Q}_1 = Q_1$ et $\bar{Q}_3 = Q_3$ $\quad \bar{P}_1 = P_1$ et $\bar{P}_3 = P_3$

On peut montrer (Van Vleck, 1951 ; Hougen, 1962-b) que l'opérateur T_n peut s'écrire :

$$2\,T_n = P_1^2 + P_3^2 + (P_{2x}^2 + P_{2y}^2) + B\left[\vec{J}^2 - 2\vec{W}.\vec{J} + \vec{W}^2\right]$$

avec $$B\left[\vec{J}^2 - 2\vec{W}.\vec{J} + \vec{W}^2\right] = H_{ROT} \; ; \; \vec{W} = \vec{L} + \vec{S} + \vec{G} = \vec{J} - \vec{R}$$

L'opérateur H_{ROT} est celui qui décrit la rotation dans une toupie symétrique. Les fonctions d'ondes de la molécule linéaire se déduiront de celles liées à la toupie symétrique par simple omission d'un facteur $e^{iP\chi}$. Le moment angulaire $\vec{J}$ commute avec $\vec{L}$, $\vec{S}$ et $\vec{G}$. C'est celui de la toupie symétrique.

On prendra garde de ne pas confondre le nombre quantique $P = \Lambda + l + \Sigma$ non indicé avec le moment conjugué P_i de la coordonnée Q_i.

L'opérateur d'énergie cinétique est ainsi mis sous la forme :

$$2\,T_n = H_{vib} + H_{rot}$$

le premier terme ne contenant que les variables vibrationnelles, le second terme contenant toutes les variables.

en introduisant les opérateurs échelles :

$$J^{\pm} = J_x \pm i\,J_y$$
$$L^{\pm} = L_x \pm i\,L_y$$
$$S^{\pm} = S_x \pm i\,S_y$$
$$G^{\pm} = G_x \pm i\,G_y$$

On peut écrire :

$$2\,T_n = P_1^2 + P_3^2 + (P_{2x}^2 + P_{2y}^2) + B[(J^2 - J_z)^2 + (L^2 - L_z^2) + (S^2 - S_z)^2 + (G^2 - G_z^2)$$
$$- (S^+J^- + S^-J^+) - (L^+J^- + L^-J^+) - (G^+J^- + G^-J^+)$$
$$+ (L^+G^- + L^-G^+) + (S^+G^- + S^-G^+) + (L^+S^- + L^-S^+)]$$

L'effet des opérateurs échelles $J^{\pm}$, $L^{\pm}$, $S^{\pm}$ est bien connu ; Van Vleck, (1951) ayant mis en évidence l'action particulière de $J^{\pm}$:

$$J^{\pm}\,|J\ P\rangle = [J(J+1) - P(P \quad 1)]^{1/2}\,|J\ P \quad 1\rangle$$
$$L^{\pm}\,|L\ \Lambda\rangle = [L(L+1) - \Lambda(\Lambda \pm 1)]^{1/2}\,|L \pm 1\ \Lambda \pm 1\rangle$$
$$S^{\pm}\,|S\ \Sigma\rangle = [S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1\ )]^{1/2}\,|S \pm 1\ \Sigma \pm 1\rangle$$

Nous verrons plus loin l'effet de l'opérateur $G^{\pm}$

IV-3-b - La fonction d'onde et l'énergie à l'ordre zéro

L'Hamiltonien effectif total peut maintenant s'écrire sous la forme

$$H = H_e^o + H_{vib} + H_{rot} + H_{so} + H_{RT} + H_F$$

agissant sur une fonction d'onde totale, construite comme un produit de fonctions d'onde électronique, vibrationnelle et rotationnelle, écrite formellement

$$\Psi = |\Lambda\Sigma\rangle |v_1 v_2^l v_3\rangle |JP\rangle$$

en ne faisant apparaître que les nombres quantiques qui seront modifiés par les couplages envisagés.

Dans l'approximation crude-adiabatique, en supposant les vibrations harmoniques et indépendantes les unes des autres, compte tenu de la séparation habituelle des variables de spin, nous écrirons la fonction d'onde totale à l'ordre zéro :

$$\Psi = \Psi^o_{el}(q,Q_o) \cdot \Psi_{(spin)} \cdot \Psi(Q_1) \cdot \Psi(\rho, \chi) \cdot \Psi(Q_3) \cdot \Psi_{rot}$$

les différentes fonctions d'onde ayant les formes suivantes :

- fonction électronique : $\Psi^o_{el}(q,Q_o) = \eta(q) e^{\pm i\Lambda\nu}$
- fonction de spin : $\Psi_{(spin)} = \alpha$ ou β
- fonction vibrationnelle de l'oscillateur harmonique à une dimension :

$$\Psi_{v,k}(Q_k) = N_{v,k} . e^{-1/2\gamma_k Q_k^2} . \mathcal{H}_{v,k}(\gamma_k^{1/2} Q_k)$$

où $N_{v,k} = \left[\left(\frac{\gamma}{\pi}\right)^{1/2} . \frac{1}{2^{v_k}(v_k!)}\right]^{1/2}$ constante de normalisation

$$\gamma_k = \frac{4\pi^2 \mu . \nu_k}{h} = \frac{2\pi\sqrt{k\mu}}{h}$$

k = constante de force associée à l'oscillateur

$\mathcal{H}_{v,k}$ est un polynôme de Hermite de degré v_k en Q_k :

$$\mathcal{H}_v(X) = (-1)^v e^{X^2} \frac{d^v e^{-X^2}}{d X^v} \quad \text{avec } X = \sqrt{\gamma Q}$$

soit pour les premiers termes :

$$\mathcal{H}_0(X) = 1$$
$$\mathcal{H}_1(X) = 2X$$
$$\mathcal{H}_2(X) = 4X^2 - 2$$
$$\mathcal{H}_3(X) = 8X^3 - 12X$$
$$\mathcal{H}_4(X) = 16X^4 - 48X^2 + 12$$

- fonction vibrationnelle de l'oscillateur harmonique à deux dimensions :

$$\Psi_{v_2,l}(\rho,\chi) = (-1)^{\frac{v_2 + |l|}{2}} \cdot N_{v_2|l|} \cdot e^{-\frac{1}{2}\gamma\rho^2} \cdot \rho^{|l|} \cdot L^{|l|}_{\frac{v_2 + |l|}{2}}(\gamma\rho^2) \cdot e^{il\chi}$$

où $$N_{v_2|l|} = \left[\frac{\{\frac{1}{2}(v_2 - |l|)\}!}{\{\frac{1}{2}(v_2 + |l|)\}!^3}\right]^{1/2}$$

$$\gamma = \frac{4\pi^2 IC\omega}{h}$$

$L^{|l|}_{\frac{v_2 + |l|}{2}}(\gamma\rho^2)$ est un polynôme associé de Laguerre de degré $\frac{v_2 - |l|}{2}$

$$L^r_s = \sum_{t=0}^{s-r} (-1)^{t+r} \frac{(s!)^2}{(s-r-t)!(r+t)!t!} \cdot x^t$$

soit pour les premiers termes

$$L^0_0 = 1$$
$$L^1_1 = -1$$
$$L^0_1 = (1 - \gamma\rho^2)$$
$$L^2_2 = 2$$

Le facteur de phase $(-1)^{\frac{v_2+|l|}{2}}$ introduit par DiLauro et Mills (1966) conduit aux expressions suivantes pour les premières fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique $\Psi_{v_2,l}$:

$$\Psi_{0,0} = N_{0,0} e^{-\frac{1}{2}\gamma\rho^2}$$

$$\Psi_{1,1} = N_{1,1} \cdot \rho \cdot e^{-\frac{1}{2}\gamma\rho^2} \cdot e^{i\chi}$$

$$\Psi_{2,0} = N_{2,0} \cdot (\gamma\rho^2 - 1) \cdot e^{-\frac{1}{2}\gamma\rho^2}$$

$$\Psi_{2,2} = N_{2,2} \cdot (2\rho^2) \cdot e^{-\frac{1}{2}\gamma\rho^2} \cdot e^{2i\chi}$$

$$\Psi_{3,1} = N_{3,1} \cdot \rho \cdot (2\gamma\rho^2 - 4) \cdot e^{-\frac{1}{2}\gamma\rho^2}$$

La partie radiale de ces fonctions est représentée Fig. (II-7) en fonction de ρ.

- fonction rotationnelle

$$\Psi_{rot} = N \cdot P_J^{|M|}(\cos\theta) \cdot e^{iM\varphi}$$

où M est un nombre quantique pouvant prendre les valeurs J, J-1, ..., - J.

$P_J^{|M|}(\cos\theta)$ est un polynôme de Legendre associé.

Les premières fonctions de rotation s'écrivent $\Psi_{J,M}$:

$$\Psi_{0,0} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

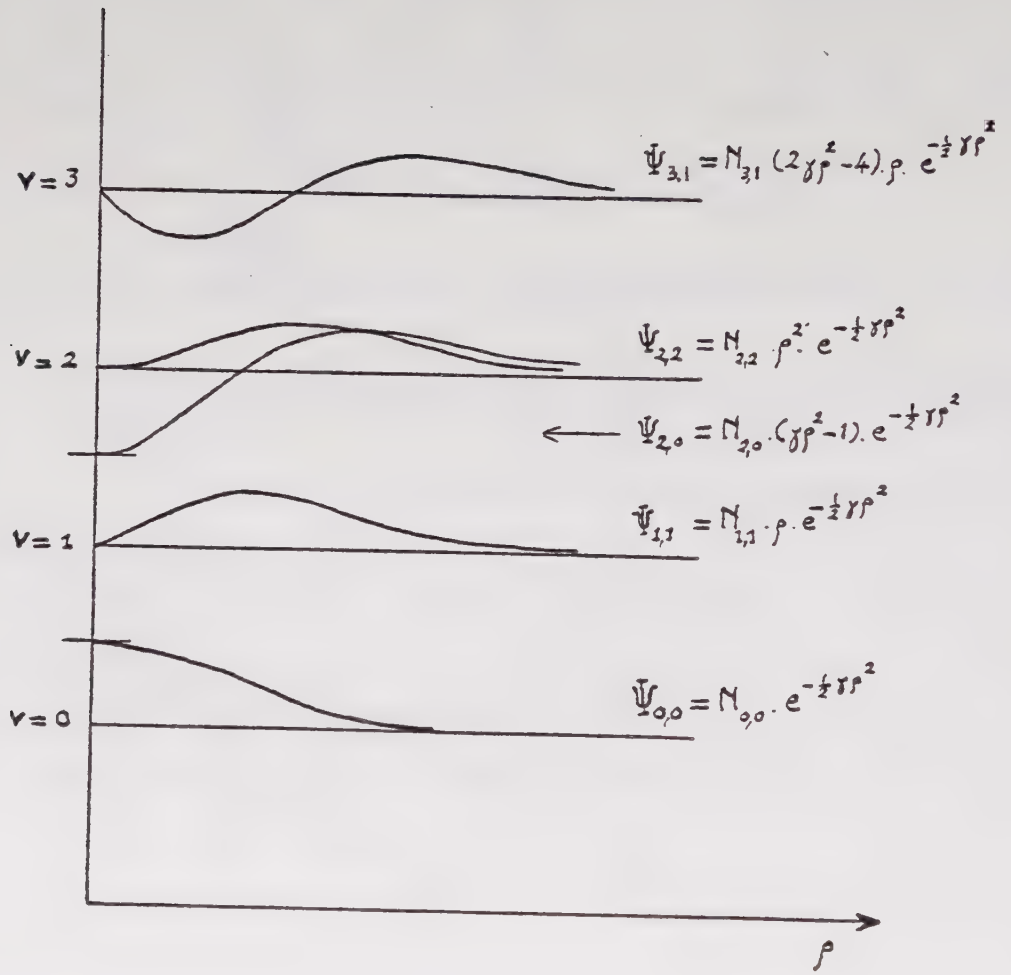
$$\Psi_{1,0} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta \qquad \Psi_{1,\pm1} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\sin\theta \cdot e^{\pm i\varphi}$$

$$\Psi_{2,0} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}(3\cos^2\theta - 1) \qquad \Psi_{2,\pm1} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin\theta \cdot \cos\theta \cdot e^{\pm i\varphi}$$

$$\Psi_{2,\pm2} = \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot \sin^2\theta \cdot e^{\pm 2i\varphi}$$

- Les termes diagonaux $\Delta\Lambda = 0$, $\Delta l = 0$, $\Delta\Sigma = 0$, $\Delta P = 0$, $\Delta v_1 = 0$, $\Delta v_2 = 0$, $\Delta v_3 = 0$ de l'Hamiltonien en l'absence de couplage spin orbite sont dus à :

Figure II-7 Partie radiale des fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique dans la convention de phase de Di Lauro et Mills (1966)



$$H = H_e^0 + H_{vib} + B[J^2 - J_z^2 + L^2 - L_z^2 + S^2 - S_z^2 + G^2 - G_z^2]$$

la valeur propre de H_e^0 sera notée E^0

la valeur propre de H_{vib} s'écrira : $\omega_1(v_1 + \frac{1}{2}) + \omega_2(v_2 + 1) + \omega_3(v_3 + \frac{1}{2})$

les éléments de matrice diagonaux de $B[J^2 - J_z^2 + L^2 - L_z^2 + S^2 - S_z^2 + G^2 - G_z^2]$ s'écrivent :

$$\langle v_1v_2v_3\ J\ P|B(J^2 - J_z^2)|v_1v_2v_3\ J\ P\rangle = B_{v_1v_2v_3}[J(J+1) - P^2] \text{ avec } P = \Lambda + 1 + \Sigma$$

$$\langle v_1v_2v_3\ L\ \Lambda|B(L^2 - L_z^2)|v_1v_2v_3\ L\ \Lambda\rangle = B_{v_1v_2v_3}[L(L+1) - \Lambda^2]$$

$$\langle v_1v_2v_3\ S\ \Sigma|B(S^2 - S_z^2)|v_1v_2v_3\ S\ \Sigma\rangle = B_{v_1v_2v_3}[S(S+1) - \Sigma^2]$$

$$\langle v_1v_2v_3\ G\ 1|B(G^2 - G_z^2)|v_1v_2v_3\ G\ 1\rangle = B_{v_1v_2v_3}[G(G+1) - 1^2]$$

IV-3-c - Opérateur effectif d'interaction spin orbite

Cet opérateur d'origine relativiste est en toute rigueur constitué de la somme d'un opérateur mono-électronique décrivant le couplage de chaque électron dans le champ des noyaux et d'un opérateur bi-électronique décrivant le couplage entre chaque paire d'électrons. On peut remplacer cet opérateur par un opérateur effectif somme d'opérateurs mono-électroniques :

$$H_{SO} = \sum_{i=1}^{n} \sum_{k=1}^{3} \zeta_{k(r_{ik})} \cdot \vec{l}_{ik} \cdot \vec{s}_{ik} = \sum_i \xi_i \vec{l}_i \vec{s}_i$$

où l_i est le moment angulaire de l'électron i par rapport au centre de gravité

avec ξ_i = fonction des coordonnées des atomes et de l'électron i par rapport au centre de gravité

$$\text{et } \zeta_{k(r_{ik})} = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 c^2 m^2} \cdot \frac{Z_{eff.\ k}}{(r_{ik})^3}$$

(Ce coefficient ζ, contrairement aux coefficients de Coriolis définis au § IV-3-a n'est affecté que d'un indice k se rapportant à un noyau)

Pour un électron i on peut développer :

$$\vec{l} \cdot \vec{s} = l_x s_x + l_y s_y + l_z s_z$$

en utilisant les opérateurs échelles $l^{\pm} = l_x \pm i l_y$ et $s^{\pm} = s_x \pm i s_y$;

l'opérateur effectif spin orbite s'écrira :

$$H_{SO} = \sum_i \xi_i \, l_{iz} . s_{iz} + \frac{1}{2} \sum_i \xi_i \, (l_i^{+} s_i^{-} + l_i^{-} s_i^{+})$$

la partie en $l_{iz} \, s_{iz}$ donnant des éléments de matrice diagonaux.

On peut montrer que ces termes peuvent s'exprimer en fonction de L_z et S_z

$$\sum_i \xi_i \, l_{iz} \, s_{iz} = A \, L_z \, L_z$$

La contribution diagonale de H_{SO} peut donc s'écrire :

$$\langle L \, \Lambda \, S \, \Sigma | A \, L_z \, S_z | L \, \Lambda \, S \, \Sigma \rangle = A \, \Lambda \, \Sigma$$

où A est la constante de couplage spin orbite.

On peut montrer dans l'approximation à une seule configuration que la constante de couplage spin orbite A est positive pour une configuration du type $(\pi)^1$ et négative pour une configuration du type $(\pi)^3$ telle que celles qui donnent lieu aux états $\tilde{X}$ et $\tilde{A}$ de CO_2^+ (cf. § II-2). Cette constante A est dans cette approximation égale à l'élément de matrice

$$\langle \pi | \sum_k \zeta_k (r_{ik}) | \pi \rangle \qquad \text{pour une orbitale } \pi$$

elle est fonction de r_{ik}.

On peut montrer que l'opérateur effectif spin orbite peut s'écrire en fonction des moments angulaires totaux :

$$H_{SO} = A \, [L_z \, S_z + \frac{1}{2} (L^{+} S^{-} + L^{-} S^{+})]$$

et les éléments de matrice de H_{SO} s'écrivent, puisque A dépend de r,

$$\langle v_1 v_2 v_3 , \Lambda, \Sigma | H_{SO} | v_1 v_2 v_3 , \Lambda, \Sigma \rangle = A_{v_1 v_2 v_3} \cdot \Lambda \, \Sigma$$

avec $A_{v_1 v_2 v_3} = A_e - a_1 (v_1 + \frac{1}{2}) - a_2 (v_2 + 1) - a_3 (v_3 + \frac{1}{2})$

$$\langle v_1' v_2' v_3' , \Lambda \pm 1, \Sigma \mp 1 | H_{SO} | v_1'' v_2'' v_3'' , \Lambda, \Sigma \rangle = \frac{1}{2} A_{v' v''} [L (L+1) - \Lambda (\Lambda \pm 1)]^{1/2} [S (S+1) - \Sigma (\Sigma \pm 1)]^{1/2} \cdot \xi_{v' v''}$$

On peut noter que cet opérateur H_{SO} est tel que $(\Delta\Omega = \Delta\Lambda + \Delta\Sigma = 0)$ et que sa partie non diagonale couple en particulier un état électronique Π avec un état électronique Σ ou Δ de même Ω.

IV-3-d - L'opérateur effectif d'interaction Renner

Nous avons introduit précédemment (§ III-3) l'effet Renner comme un opérateur de perturbation de la forme

$$H_{RT} = j_1.\rho.\cos(\nu - \chi) + j_2.\rho^2.\cos 2(\nu - \chi)$$

où j_1 et j_2 sont des fonctions des coordonnées radiales q d'un électron. Il faudrait en fait faire la somme sur tous les électrons d'opérateurs monoélectroniques.

En développant en une somme d'exponentielles on voit que :

- le premier terme mélange les états tels que $\Delta\Lambda = -\Delta l = \pm 1$; il mélange donc un état Π aux états électroniques Σ ou Δ de la molécule — l'écart énergétique entre les états couplés est grand.

- Le deuxième terme mélange les états tels que $\Delta\Lambda = -\Delta l = \pm 2$; il mélange donc en particulier entre elles les deux composantes vibroniques d'un état Π.

Renner n'avait considéré que le terme dipolaire et avait montré par une transformation de Van Vleck que cette interaction dipolaire était en première approximation équivalente à une interaction quadrupolaire entre les deux composantes Π. Pople (1960) avait au contraire négligé ce terme d'interaction dipolaire mélangeant des états électroniques éloignés en énergie devant le terme d'interaction quadrupolaire. Carrington et al (1971) et Brown (1977) ont montré que l'effet Renner résultait en général de la somme de ces deux interactions.

De toute façon on peut écrire un opérateur effectif

$$H_{RT} = j_2.\rho^2.\cos 2(\nu - \chi) = \varepsilon.k.\rho^2 . \cos 2(\nu - \chi)$$

agissant sur une fonction d'onde vibronique $|\Lambda\ v_2^1\ \Sigma\rangle$.

- ε est le paramètre de Renner fonction de l'écart entre les deux courbes de potentiel obtenues par levée de dégénérescence :

$$\varepsilon = \frac{j_2}{k} = \frac{k_e - k_f}{k_e + k_f}$$

Ce paramètre sera négatif dans le cas où la courbe V_f se trouve au-dessus de la courbe V_e ce qui est le cas pour CO_2^+, l'état électronique $^2\Sigma^+$, plus élevé en énergie, repoussant davantage l'état V_e que l'état V_f.

— k est la constante de force de l'oscillateur harmonique doublement dégénéré :

$k = \frac{1}{2}(k_e + k_f)$.

L'Hamiltonien incluant cette perturbation ne commute plus avec L_z et G_z séparément mais seulement avec $L_z + G_z$; seul le nombre $K = \Lambda + l$ reste un bon nombre quantique.

En définissant $Q_2^{\pm} = Q_{2x} \pm iQ_{2y}$ et en utilisant les expressions de Q_{2x} et Q_{2y} en fonction de ρ et χ, on montre que l'opérateur Renner effectif peut encore se mettre sous la forme utilisée par Brown (1975):

$$H_{RT} = \frac{1}{2}\varepsilon\omega_2\gamma_2\left[(Q_2^+)^2 e^{-2i\nu} + (Q_2^-)^2 e^{2i\nu}\right]$$

compte tenu du fait que l'intégration sur χ donne

$$< l + 1 | e^{\pm i\chi} | l > = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{-i(l+1)\chi}\, e^{\pm i\chi} \cdot e^{il\chi}\, d\chi = 1$$

Les éléments de matrice de $Q_2^{\pm}$ agissant sur les fonctions d'onde définies au § IV-3-b sont tous positifs (DiLauro et Mills, 1966):

$$< v_2 + 1,\ l \pm 1 | Q_2^{\pm} | v_2, l > = \left[\frac{1}{2\gamma_2}\right]^{1/2}\left[v_2 \pm l + 2\right]^{1/2}$$

$$< v_2 - 1,\ l \pm 1 | Q_2^{\pm} | v_2, l > = \left[\frac{1}{2\gamma_2}\right]^{1/2}\left[v_2 \mp l\right]^{1/2}$$

contrairement à ceux donnés par Schaeffer (1944) qui utilisait des fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique à deux dimensions définies sans le facteur de phase $(-1)^{\frac{v_2 + |l|}{2}}$

Les éléments de matrice de $(Q_2^{\pm})^2$, également tous positifs, sont obtenus par multiplication de matrice et les éléments de matrice non nuls de l'opérateur effectif H_{RT} s'écrivent alors :

TABLEAU II-1 - Eléments de matrice de H_{RT}

$\langle v_2 + 2, 1 \pm 2, \Lambda \mp 2 \lvert H_{RT} \rvert v_2, 1, \Lambda \rangle = \frac{1}{4} \varepsilon\omega_2 [(v_2 \pm 1 + 2)(v_2 \pm 1 + 4)]^{1/2}$
$\langle v_2, \quad 1 \pm 2, \Lambda \mp 2 \lvert H_{RT} \rvert v_2, 1, \Lambda \rangle = \frac{1}{2} \varepsilon\omega_2 [(v_2 \mp 1)(v_2 \pm 1 + 2)]^{1/2}$
$\langle v_2 - 2, 1 \pm 2, \Lambda \mp 2 \lvert H_{RT} \rvert v_2, 1, \Lambda \rangle = \frac{1}{4} \varepsilon\omega_2 [(v_2 \mp 1)(v_2 \mp 1 - 2)]^{1/2}$

L'opérateur H_{RT} couple donc les états tels que $\Delta\Lambda = -\Delta l = \pm 2$

$\Delta v_2 = 0, \pm 2$

il est tel que $(\Delta K = \Delta\Lambda + \Delta l = 0)$.

Le traitement initial de Renner (1934) s'appliquait aux molécules linéaires triatomiques.

L'effet Renner a cependant été observé pour la première fois sur la molécule non linéaire NH_2 et étudié alors par Pople et Longuet Higgins (1958).

Pople (1960) a repris ce modèle en y incluant le couplage spin orbite. La diagonalisation de la matrice bâtie sur les fonctions d'onde $\lvert 0 v_2 0 \rangle \lvert \Lambda\ 1\ \Sigma \rangle$ couplées par les opérateurs H_{SO} et H_{RT} conduit, au second ordre de perturbation (Hougen, 1962-b), aux énergies des niveaux vibroniques suivants :

pour $0 < K < v_2 + 1$

$$E^{K}_{v_2, K, \pm 1/2} = \omega_2(v_2 + 1)\left(1 - \frac{1}{8}\varepsilon^2\right) + r \mp \frac{\varepsilon^2 A \omega_2 K (v_2 + 1)}{16 r}$$

$$E^{\mu}_{v_2, K, \pm 1/2} = \omega_2(v_2 + 1)\left(1 - \frac{1}{8}\varepsilon^2\right) - r \pm \frac{\varepsilon^2 A \omega_2 K (v_2 + 1)}{16 r}$$

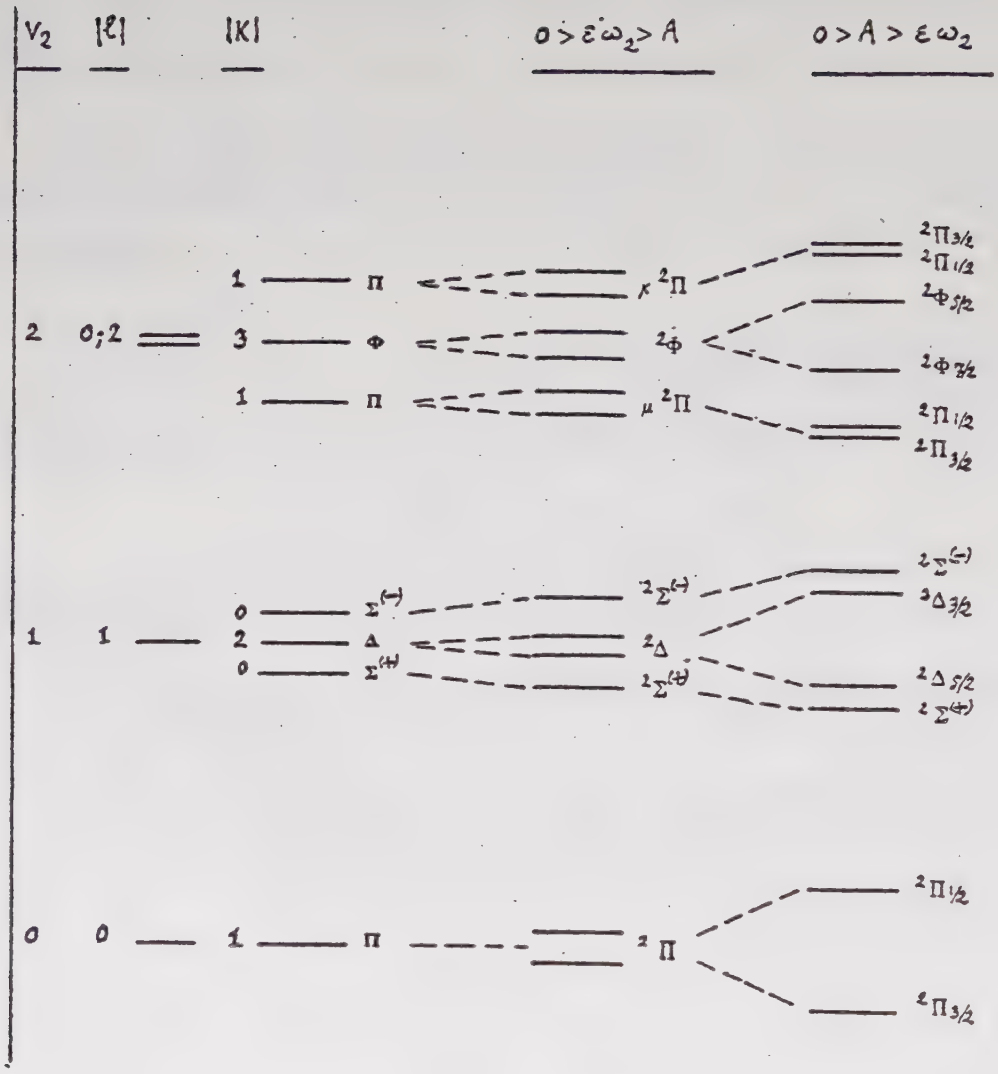


Figure II-8 Niveaux vibroniques obtenus par levée de dégénérescence des niveaux v_2^1

a) Niveaux vibrationnels dégénérés

b) Levée de dégénérescence par H_{RT}

c) Levée de dégénérescence par H_{SO} et H_{RT} (avec $0 > \varepsilon\omega_2 > A$)

d) Levée de dégénérescence par H_{SO} et H_{RT} (avec $0 > A > \varepsilon\omega_2 >$)

pour $0 < K = v_2 + 1$ (niveaux "uniques")

$$E_{K-1,\,K,\,\pm 1/2} = \omega_2(v_2+1)\left[1 - \frac{1}{8}\varepsilon^2 (v_2+2)\right] \pm \frac{1}{2} A$$

pour $K = 0$

$$E^{\kappa}_{v_2,\,0,\,\pm 1/2} = \omega_2 (v_2+1)\left(1 - \frac{1}{8}\varepsilon^2\right) + r$$

$$E^{\mu}_{v_2,\,0,\,\pm 1/2} = \omega_2 (v_2+1)\left(1 - \frac{1}{8}\varepsilon^2\right) - r$$

avec $r = \frac{1}{2}\left[A^2 + \left[(v_2+1)^2 - K^2\right]\varepsilon^2\,\omega_2^2\right]^{1/2}$

La nomenclature des niveaux vibroniques ainsi obtenus est identique à celle des niveaux électroniques à condition de remplacer la valeur de Λ par la valeur de $K = \Lambda + 1$. La symétrie des niveaux vibroniques s'obtient en faisant le produit des représentations de symétrie de la fonction d'onde vibrationnelle et de la fonction d'onde électronique dans le groupe $D_{\infty h}$ suivant le tableau II-2.

La fig. II-8 schématise les niveaux vibroniques obtenus par levée de dégénérescence du fait de H_{RT} seul (en b) et du fait de $H_{SO} + H_{RT}$ (en c et d) à partir des niveaux vibrationnels (en a).

Les fonctions d'onde associées aux niveaux κ et μ sont des combinaisons linéaires des fonctions $|\Lambda\rho\Sigma\rangle$ de même Σ et de même K mais de l différents ; les coefficients des combinaisons linéaires s'écrivant comme des fonctions cos et sin d'un angle β compris entre 0 et π tel que :

$$\cos 2\beta = \frac{1}{2}\frac{A}{r}$$

$$\sin 2\beta = \frac{1}{2}\frac{\varepsilon\omega_2}{r}\left[(v_2+1)^2 - K^2\right]^{1/2}$$

$$|\kappa,\, K+1/2\rangle = \cos\beta\,|1,1,1/2\rangle + \sin\beta\,|-1,1+2,\,1/2\rangle$$

$$|\kappa,\, K-1/2\rangle = \cos\beta\,|-1,1+2,\,-1/2\rangle + \sin\beta\,|1,1,\,-1/2\rangle$$

$$|\mu,\, K+1/2\rangle = -\sin\beta\,|1,1,1/2\rangle + \cos\beta\,|-1,\,1+2,\,1/2\rangle$$

$$|\mu,\, K-1/2\rangle = +\sin\beta\,|-1,1+2,\,-1/2\rangle - \cos\beta\,|1,1,\,-1/2\rangle$$

Dans le cas où les constantes A et $\varepsilon\omega_2$ sont du même ordre de grandeur on voit que chaque combinaison linéaire comportera une part équivalente de fonction d'onde en 1 et de fonction d'onde en 1 + 2.

TABLEAU (II-2)

Produits directs des représentations de symétrie pour le groupe $D_{\infty h}$

	Σ_g^+	Σ_g^-	Σ_u^+	Σ_u^-	π_g	π_u	Δ_g	Δ_u
Σ_g^+	Σ_g^+	Σ_g^-	Σ_u^+	Σ_u^-	π_g	π_u	Δ_g	Δ_u
Σ_g^-		Σ_g^+	Σ_u^-	Σ_u^+	π_g	π_u	Δ_g	Δ_u
Σ_u^+			Σ_g^+	Σ_g^-	π_u	π_g	Δ_u	Δ_g
Σ_u^-				Σ_g^+	π_u	π_g	Δ_u	Δ_g
π_g					$\Sigma_g^+, \Sigma_g^-, \Delta_g$	$\Sigma_u^+, \Sigma_u^-, \Delta_u$	π_g, Φ_g	π_u, Φ_u
π_u						$\Sigma_g^+, \Sigma_g^-, \Delta_g$	π_u, Φ_u	π_g, Φ_g
Δ_g							$\Sigma_g^+ \ \Sigma_g^- \ \Gamma_g$	$\Sigma_u^+ \ \Sigma_u^- \ \Gamma_u$
Δ_u								$\Sigma_g^+ \ \Sigma_g^- \ \Gamma_g$

IV-3-e - L'opérateur effectif d'interaction de Fermi

Nous avons indiqué au § III-4 certains effets de l'anharmonicité des vibrations mais nous avons cependant considéré jusqu'à présent les potentiels V_e et V_f comme des potentiels harmoniques, les vibrations comme indépendantes les unes des autres.

Si on tient compte de l'anharmonicité des vibrations, les fonctions d'énergie potentielle totale V_e et V_f donnant l'énergie totale du système pour une position fixe des noyaux s'écrivent alors en fonction des coordonnées nucléaires Q_1, Q_3 et ρ :

$$2\,V_e = k_{11}.Q_1^{\,2} + k^e_{22}.\rho^2 + k_{33}.Q_3^{\,2} + \ldots + f^e_{122}.Q_1.\rho^2 + \ldots$$

$$2\,V_f = k_{11}.Q_1^{\,2} + k^f_{22}.\rho^2 + k_{33}.Q_3^{\,2} + \ldots + f^f_{122}.Q_1.\rho^2 + \ldots$$

Les potentiels V_e et V_f étant associés à des fonctions d'onde Ψ_e et Ψ_f respectivement symétrique et antisymétrique par rapport au plan de la molécule pliée.

Les termes $f^e_{122}.Q_1.\rho^2$ et $f^f_{122}.Q_1.\rho^2$ sont des termes d'anharmonicité qui couplent les vibrations ν_1 et ν_2

Dans la base $|\Lambda\Sigma\rangle|v_1 v_2^l v_3\rangle$ Hougen (1962-a) a montré que le potentiel d'interaction de Fermi pouvait se mettre sous la forme :

$$H_F = \frac{1}{2}\,(f^e_{122} + f^f_{122}).Q_1.\rho^{\,2} + \frac{1}{2}\,(f^e_{122} - f^f_{122})\,Q_1.\rho^2.\,2\cos 2(\nu - \chi)$$

Cet opérateur est tel que les éléments de matrice sont nuls entre une fonction symétrique et une fonction antisymétrique construites comme combinaisons linéaires dans la base $|\Lambda\Sigma\rangle|v_1 v_2^l v_3\rangle$. La valeur de cet opérateur est $f^e_{122}.Q_1.\rho^2$ pour les états symétriques et $f^f_{122}.Q_1.\rho^2$ pour les états antisymétriques. Cet opérateur donne donc les contributions attendues dans les expressions des énergies potentielles V^e et V^f données plus haut.

Les éléments de matrice non nuls de cet opérateur pour les fonctions d'onde vibrationnelles utilisées sont donnés par Hougen (1962-a) :

TABLEAU II-3 - Eléments de matrice de H_F

$\langle v_1+1, v_2, v_3, \Lambda, 1, \Sigma \mid H_F \mid v_1, v_2+2, v_3, \Lambda, 1, \Sigma \rangle = W_1[(v_1+1)(v_2-1+2)(v_2+1+2)]^{1/2}$
$\langle v_1+1, v_2, v_3, \Lambda, 1, \Sigma \mid H_F \mid v_1, v_2+2, v_3, \Lambda \mp 2, 1 \pm 2, \Sigma \rangle = W_2[(v_1+1)(v_2+2 \pm 1)(v_2+4 \pm 1)]^{1/2}$
$\langle v_1+1, v_2, v_3, \Lambda, 1, \Sigma \mid H_F \mid v_1, v_2, v_3, \Lambda, 1, \Sigma \rangle = 2W_1.[(v_1+1)^{1/2}(v_2+1)]$
$\langle v_1+1, v_2, v_3, \Lambda, 1, \Sigma \mid H_F \mid v_1, v_2, v_3, \Lambda \mp 2, 1 \pm 2, \Sigma \rangle = 2W_2.[(v_1+1)(v_2 \mp 1)(v_2+2 \pm 1)]^{1/2}$

$$W_1 = \frac{1}{2}(f^e_{122} + f^f_{122}).\frac{\pi}{4\pi c\omega_2}.\sqrt{\frac{\pi}{4\pi c\omega_1}} \qquad W_2 = \frac{1}{2}(f^e_{122} - f^f_{122}).\frac{\pi}{4\pi c\omega_2}.\sqrt{\frac{\pi}{4\pi c\omega_1}}$$

Les éléments de matrice en W_1 sont dus au terme en $\frac{1}{2}(f^e_{122} + f^f_{122}).Q_1.\rho^2$ que l'on pourrait écrire $f_{122}.Q_1.\rho^2$; $f_{122}.Q_1$ peut être considéré comme le second terme d'un développement en série de la constante de force moyenne k de l'oscillateur harmonique doublement dégénéré en fonction de la variable Q_1. Ce terme couple les états pour lesquels $\Delta v_1 = \pm 1 \quad \Delta v_2 = 0 \pm 2 \quad \Delta\Lambda = \Delta l = 0$

C'est le terme classique pour un état électronique non dégénéré et le plus important.

Les éléments de matrice en W_2 sont dus au terme $\frac{1}{2}(f^e_{122} - f^f_{122}).Q_1.\rho^2.2\cos 2(\nu - \chi)$; le terme $\frac{1}{2}(f^e_{122} - f^f_{122})Q_1$ peut être considéré comme le second terme d'un développement en série d'une quantité proportionnelle au paramètre Renner ε en fonction de la variable Q_1. Hougen (1962-a) fut le premier à faire apparaître ces termes qui couplent les états pour lesquels:

$$\Delta v_1 = \pm 1 \qquad \Delta v_2 = 0, \pm 2 \qquad \Delta\Lambda = \pm 2 \qquad \Delta l = \mp 2$$

Ces termes qui font apparaître la différence d'anharmonicité entre les fonctions potentielles V^e et V^f sont beaucoup moins importants que les termes classiques en W_1.

L'opérateur H_F est tel que $\Delta K = \Delta\Lambda + \Delta\Sigma = 0$

L'importance de la perturbation affectant un niveau vibronique $v_1v_2v_3$ donné dépendra de la proximité énergétique d'un niveau vibronique $v_1 \pm 1, v_2 \mp 2, v_3$ ou $v_1 \pm 1, v_2v_3$ mais aussi des coefficients de mélange des fonctions d'onde

$|\Lambda, l; \Sigma\rangle$ et $|\Lambda \mp 2, l \pm 2, \Sigma\rangle$ (voir § IV-3-d) pour chacun des niveaux vibroniques en interaction puisque le couplage le plus important est celui qui existe entre les fonctions d'onde telles que $\Delta\Lambda = \Delta l = 0$.

IV-3-f - Les éléments non diagonaux de l'opérateur H_{ROT}

Il nous reste à indiquer les éléments de matrice non nuls dus aux parties non diagonales de l'opérateur H_{ROT}.

— Les termes ne mettant pas en jeu $G^{\pm}$: ce sont des termes électroniques, un terme indépendant de J et deux termes dépendants de J rassemblés dans le Tableau II-4.

TABLEAU II-4 - Eléments de matrice de type électronique de H_{ROT}

$\langle \Lambda \pm 1, l, \Sigma \mp 1, P \vert B(L^{\pm} S^{\mp}) \vert \Lambda, l, \Sigma, P \rangle \sim B_{v',v''} [L(L+1) - \Lambda(\Lambda \pm 1)] = 2\, \eta_{v',v''}$
$\langle \Lambda, l, \Sigma \pm 1, J, P \pm 1 \vert - B(S^{\pm} J^{\mp}) \vert \Lambda, l, \Sigma, J, P \rangle = -B_{v_1 v_2 v_3} [J(J+1) - P(P \pm 1)]^{1/2}$
$\langle \Lambda \pm 1, l, \Sigma, J, P \pm 1 \vert - B(L^{\pm} J^{\mp}) \vert \Lambda, l, \Sigma, J, P \rangle \sim -B_{v',v''} [L(L+1) - \Lambda(\Lambda \pm 1)]^{1/2} . [J(J+1) - P(P \pm 1)]^{1/2}$
$= -2\, \eta_{v',v''} [J(J+1) - P(P \pm 1)]^{1/2}$

— Les termes mettant en jeu $G^{\pm}$: ce sont des termes vibroniques.

Compte tenu des expressions de G_x, G_y, G_z en fonction des coordonnées de symétrie Q et de leur moment conjugué P (données au § IV-3-a) l'opérateur $G^{\pm}$ peut s'écrire :

$$G^{\pm} = \mp i P_3 Q_2^{\pm} \pm i Q_3 P_2^{\pm}$$

Les éléments de matrice de $P_2^{\pm}$ (toujours dans la convention de phase de Dilauro et Mills (1966)) s'écrivent :

$$\langle v_2 + 1,\ l \pm 1 \vert P_2^{\pm} \vert v_2, l \rangle = i\hbar \left[\frac{\gamma_2}{2}\right]^{1/2} [v_2 \pm l + 2]^{1/2}$$

$$\langle v_2 - 1,\ l \pm 1 \vert P_2^{\pm} \vert v_2, l \rangle = -i\hbar \left[\frac{\gamma_2}{2}\right]^{1/2} [v_2 \mp 1]^{1/2}$$

Les éléments de matrice de P_3 et Q_3 d'après Wilson Delcius et Cross (1955) s'écrivent :

$$< v_3 + 1 \,|P_3|\, v_3 > = \frac{-\hbar}{i}\left[\frac{\gamma_3}{2}\right]^{1/2} [v_3 + 1]^{1/2}$$

$$< v_3 - 1 \,|P_3|\, v_3 > = \frac{+\hbar}{i}\left[\frac{\gamma_3}{2}\right]^{1/2} [v_3]^{1/2}$$

$$< v_3 + 1 \,|Q_3|\, v_3 > = \left[\frac{1}{2\gamma_3}\right]^{1/2} [v_3 + 1]^{1/2}$$

$$< v_3 - 1 \,|Q_3|\, v_3 > = \left[\frac{1}{2\gamma_3}\right]^{1/2} [v_3]^{1/2}$$

ce qui conduit aux éléments de matrice donnés par Merer et Allegretti (1971) :

TABLEAU II-5 - Eléments de matrice de $G^{\pm}$

$$< v_2 + 1,\ l \pm 1,\ v_3 + 1 | G^{\pm} | v_2, l, v_3 > = \mp \Phi [(v_3 + 1)(v_2 \pm l + 2)]^{1/2}$$

$$< v_2 - 1,\ l \pm 1,\ v_3 + 1 | G^{\pm} | v_2, l, v_3 > = \pm \Omega [(v_3 + 1)(v_2 \mp l)]^{1/2}$$

$$< v_2 + 1,\ l \pm 1,\ v_3 - 1 | G^{\pm} | v_2, l, v_3 > = \mp \Omega [(v_3)(v_2 \pm l + 2)]^{1/2}$$

$$< v_2 - 1,\ l \pm 1,\ v_3 - 1 | G^{\pm} | v_2, l, v_3 > = \pm \Phi [(v_3)(v_2 \mp l)]^{1/2}$$

en posant $\Phi = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\gamma_2}{\gamma_3}\right)^{1/2} - \left(\frac{\gamma_3}{\gamma_2}\right)^{1/2}\right]$ et $\Omega = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\gamma_2}{\gamma_3}\right)^{1/2} + \left(\frac{\gamma_3}{\gamma_2}\right)^{1/2}\right]$

En multipliant les éléments de matrice de $G^{\pm}$ et de $J^{\pm}$, $L^{\pm}$, $S^{\pm}$ on obtient les éléments de matrice de

$- B(G^{+}J^{-} + G^{-}J^{+})$ qui couple les états tels que

$$|\Delta v_2| = 1 \ ; \ |\Delta v_3| = 1 \ ; \ \Delta l = \pm 1 \ ; \ \Delta P = \pm 1$$

$+ B(L^{+}G^{-} + L^{-}G^{+})$ qui couple les états tels que

$$|\Delta v_2| = 1 \ ; \ |\Delta v_3| = 1 \ ; \ \Delta l = \pm 1 \ ; \ \Delta \Lambda = \mp 1$$

$+ B(S^{+}G^{-} + S^{-}G^{+})$ qui couple les états tels que

$$|\Delta v_2| = 1 \ ; \ |\Delta v_3| = 1 \ ; \ \Delta l = \pm 1 \ ; \ \Delta \Sigma = \mp 1$$

les deux derniers opérateurs ne donnant pas de dépendance en J.

Le Tableau II-6 rappelle les règles de sélection de tous les opérateurs non diagonaux de l'Hamiltonien considéré.

On peut démontrer que tous ces opérateurs sont pairs par rapport aux éléments de symétrie de la molécule.

TABLEAU II-6

Règles de sélection des opérateurs non diagonaux de l'Hamiltonien considéré

Opérateur	Règles de sélection								Dépendance en J
	Δv_1	Δv_2	Δv_3	$\Delta\Lambda$	Δl	ΔK	$\Delta\Sigma$	ΔP	
$-B(L^{\pm} J^{\mp})$	0	0	0	±1	0	±1	0	±1	$[J(J+1)-P(P\pm1)]^{1/2}$
$\frac{1}{2}(A+2B)(L^{\pm} S^{\mp})$	0	0	0	±1	0	±1	∓1	0	-
$B(L^{\pm} G^{\mp})$	0	1	1	±1	∓1	0	0	0	-
$-B(G^{\pm} J^{\mp})$	0	1	1	0	±1	±1	0	±1	$[J(J+1)-P(P\pm1)]^{1/2}$
$+B(G^{\pm} S^{\mp})$	0	1	1	0	±1	±1	∓1	0	-
$-B(S^{\pm} J^{\mp})$	0	0	0	0	0	0	∓1	∓1	$[J(J+1)-P(P\pm1)]^{1/2}$
H_{RT}	0	0;2	0	±2	∓2	0	0	0	-
H_F	1	0;2	0	0;±2	0;∓2	0	0	0	-

V - SYMETRIE DES FONCTIONS D'ONDE

Nous avons jusqu'à présent utilisé la base $|v_1\ v_2\ v_3 > |\Lambda, l, \Sigma, J, P >$ comme base de fonctions d'onde. Mais ces fonctions ne sont pas fonctions propres des opérateurs de symétrie de la molécule : l'opérateur σ_v de réflexion par rapport au plan de la molécule pliée et éventuellement l'opérateur $\hat{I}$ d'inversion par rapport au centre de masse. En tenant compte de l'effet de l'opérateur σ_v sur chacune des fonctions d'onde (électronique, de spin, vibrationnelle et rotationnelle) utilisées nous allons construire des fonctions d'onde qui soient fonction propre de l'opérateur σ_v. Nous regarderons ensuite la parité des fonctions ainsi construites par rapport à l'opérateur d'inversion.

V-1 - Construction de fonctions propres de l'opérateur σ_v ; parité de ces fonctions par rapport à l'inversion dans le repère de la molécule

Les fonctions d'onde $|S\ \Sigma >$, $|L\ \Lambda >$ et $|J\ \Omega >$ ayant été choisies avec des phases telles que définies par Condon et Shortley (1951), on a dans le cas d'une molécule diatomique :

$$\sigma_v|L, \Lambda > = \pm (-1)^{L-\Lambda}|L, -\Lambda >$$
$$\sigma_v|S, \Sigma > = (-1)^{S-\Sigma}|S, -\Sigma >$$
$$\sigma_v|J, \Omega > = (-1)^{J-\Omega}|J, -\Omega >$$

le signe ± dans la première équation dépendant de la parité de l'état de l'atome uni auquel est corrélé l'état électronique de CO_2^+ considéré (Hougen, 1970) ; on peut alors écrire pour une molécule diatomique :

$$\sigma_v|L,\Lambda,S,\Sigma,J,\Omega > = \pm (-1)^{L - \Lambda + S - \Sigma + J - \Omega + s}|L,-\Lambda,S,-\Sigma,J,-\Omega >$$

où "s" est habituellement introduit pour tenir compte de la différence de parité entre un état électronique Σ^+ et un état électronique Σ^- qui sont décrits par les mêmes fonctions d'onde.

Dans une molécule triatomique il faut aussi regarder l'effet de σ_v sur la fonction d'onde vibrationnelle choisie.

On a : $\sigma_v |\chi> = - |\chi>$

donc $\sigma_v |v_1, v_2^l, v_3> = \pm |v_1, v_2^{-l}, v_3>$

Pour préciser le choix du signe + ou - dans cette expression on peut généraliser l'effet de σ_v sur la fonction d'onde d'une molécule diatomique en remplaçant la projection Ω du moment angulaire total J par son analogue P dans une molécule triatomique. On obtient :

$$\sigma_v |v_1, v_2^l, v_3> |L, \Lambda, S, \Sigma, J, P> = \pm (-1)^{L - \Lambda + S - \Sigma + J - P + s} |v_1, v_2^{-l}, v_3> |L, -\Lambda, S, -\Sigma, J, -P>$$

et puisque $P = \Lambda + l + \Sigma$:

$$\sigma_v |v_1, v_2^l, v_3> |L, \Lambda, S, \Sigma, J, P> = \pm (-1)^L (-1)^{2\Lambda} (-1)^{J - l + S - 2\Sigma + s} |v_1, v_2^{-l}, v_3> |L, -\Lambda, S, -\Sigma, J, -P>$$

Λ étant un nombre entier on a $(-1)^{2\Lambda} = 1$.

D'autre part on a $|2\Sigma| = |2S|$ et on pourra alors écrire :

$$\sigma_v |v_1, v_2^l, v_3> |L, \Lambda, S, \Sigma, J, P> = \pm (-1)^L (-1)^{J - S - l + s} |v_1, v_2^{-l}, v_3> |L, -\Lambda, S, -\Sigma, J, -P>$$

On peut alors construire les fonctions $\Psi(+)$ et $\Psi(-)$ fonctions propres de σ_v :

$$\Psi_{(\pm)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|v_1, v_2, v_3> |\Lambda, l, \Sigma, J, P> \pm |v_1, v_2, v_3> |-\Lambda, -l, -\Sigma, J, -P> \right]$$

les signes de Λ et de l étant tels que :

$$\Psi_{(\pm)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|v_1, v_2, v_3> |K, J, P> \pm |v_1, v_2, v_3> |-K, J, -P> \right]$$

avec $K = \Lambda + l > 0$

La valeur de L bien que non déterminée, est fixe pour un état électronique donné ; la parité de la fonction d'onde totale $\Psi_{(\pm)}$ par rapport à σ_v change donc suivant la valeur de $J - S - l + s$, donc pour chaque valeur de J pour un niveau vibronique donné.

La fonction d'onde rotationnelle pour un état doublet étant paire par rapport à σ_v pour J - 1/2 pair et impaire par rapport à σ_v pour J - 1/2 impair, il est commode de définir la parité - notée "e" et "f" (pour paire et impaire) de la fonction d'onde vibronique par rapport à σ_v en généralisant la définition donnée par Kopp et Hougen (1967) et Brown et al (1975) pour les fonctions électroniques :

La fonction vibronique est

"e" lorsque la fonction d'onde totale est $+(-1)^{J-\frac{1}{2}+s}$

"f" lorsque la fonction d'onde totale est $-(-1)^{J-\frac{1}{2}+s}$

par rapport à σ_v.

On a pour chaque J une fonction d'onde vibronique e et une fonction d'onde vibronique f.

Il reste à préciser, puisque subsiste l'indétermination de $\pm (-1)^L$, quelle fonction $\Psi_{(+)}$ ou $\Psi_{(-)}$ est paire par rapport à σ_v, suivant que l a une valeur paire ou impaire.

Nous allons tout d'abord comparer la parité par rapport à σ_v et la parité par rapport à l'inversion des fonctions d'onde totale construites : pour un état électronique de type g la fonction d'onde totale qui est paire par rapport à σ_v est aussi paire par rapport à l'inversion, elle est notée "s" ; pour un état électronique de type u la fonction d'onde totale qui est paire par rapport à σ_v est impaire par rapport à l'inversion et notée "a". Dans le cas de CO_2^+ les atomes d'oxygène ayant un spin nucléaire nul, suivent la statistique de Bose: les fonctions d'onde totales de parité "a" par rapport à l'inversion (c'est-à-dire par rapport à l'échange des deux noyaux d'oxygène) ont un poids statistique nul. Les niveaux correspondants ne sont donc pas peuplés.

La parité relative de la fonction rotationnelle, de la fonction vibronique et de la fonction totale par rapport à σ_v, ainsi que la parité de la fonction totale par rapport à l'inversion, sont rappelées dans le schéma ci-dessous dans lequel la position relative des niveaux e et f pour un J donné a été arbitrairement choisie.

	Parité par rapport à σ_v				Parité par rapport à i
	J - 1/2	Ψ_{rot}	Ψ_{vib}	Ψ_{tot}	Ψ_{tot}
----------	pair	+	e	+	s
			f	-	a
----------	impair	-	e	-	a
			f	+	s
----------	pair	+	e	+	s
			f	-	a

V-2 - *Parité des fonctions $\Psi_{(+)}$ et $\Psi_{(-)}$ d'états vibroniques par rapport à l'opérateur σ_v*

Nous avons vu que la parité e ou f des fonctions $\Psi_{(+)}$ et $\Psi_{(-)}$ dépendait de la valeur paire ou impaire de 1. Il suffit donc de déterminer la parité de ces fonctions $\Psi_{(+)}$ dans un cas particulier.

Nous allons considérer l'interaction vibronique entre les états $^2\Pi$ 020 et les états $^2\Sigma$ 011 et $^2\Delta$ 011 couplés par l'opérateur

$$V = - B(G^{\pm} J^{\mp}) + B(G^{\pm} S^{\mp})$$

Cette interaction en $\Delta l = \pm 1$ $\Delta K = \pm 1$ lève la dégénérescence entre les états e et f des $^2\Pi$ vibroniques (dédoublement l)

Nous vérifierons sur cet exemple la variation en l de la parité des fonctions $\Psi_{(\pm)}$ puis nous déterminerons la parité de ces fonctions dans le cas des états $^2\Sigma$ 011.

Les fonctions $\Psi_{(\pm)}$ décrivant les états $^2\Pi$ 020 s'écrivent en fonction de $|v_1\ v_2\ v_3 > |\Lambda\ l\ \Sigma\ J\ P >$:

$$\Psi_{1\,(\pm)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [|020> |1, 0, 1/2, J, 3/2> \pm |020> |-1, 0, -1/2, J, -3/2>] \qquad \Pi\ 3/2$$

$$\Psi_{2\,(\pm)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [|020> |-1, 2, 1/2, J, 3/2> \pm |020> |1, -2, -1/2, J, -3/2>] \qquad \Pi\ 3/2$$

$$\Psi_{3\,(\pm)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [|020> |1, 0, -1/2, J, 1/2> \pm |020> |-1, 0, 1/2, J, -1/2>] \qquad \Pi\ 1/2$$

$$\Psi_{4\,(\pm)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|020>|-1,2,-1/2,J,1/2> \pm |020>|1,-2,1/2,J,-1/2>\right] \qquad \Pi\ 1/2$$

et les fonctions $\Psi_{(\pm)}$ décrivant les états 011 s'écrivent :

$$\Psi'_{1\,(\pm)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|011>|1,-1,1/2,J,1/2> \pm |011>|-1,1,-1/2,J,-1/2>\right] \qquad \Sigma\ 1/2$$

$$\Psi'_{2\,(\pm)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|011>|1,-1,-1/2,J,-1/2> \pm |011>|-1,1,1/2\ ,J,1/2>\right] \qquad \Sigma\ 1/2$$

$$\Psi'_{3\,(\pm)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|011>|1,1,1/2,J,5/2> \pm |011>|-1,-1,-1/2,J,-5/2>\right] \qquad \Delta\ 5/2$$

$$\Psi'_{4\,(\pm)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|011>|1,1,-1/2,J,3/2> \pm |011>|-1,-1,1/2,J,-3/2>\right] \qquad \Delta\ 3/2$$

Les éléments de matrice de l'opérateur d'interaction V entre ces états obtenus à partir des éléments de matrice de $G^{\pm}$ donnés dans le tableau II-5 permettent d'écrire la matrice du tableau (II-7) en posant $x = (J + 1/2)$.

L'opérateur V étant pair par rapport aux éléments de symétrie de la molécule on doit avoir

$$<\Psi_{\substack{e\\f}}\ |V|\ \Psi'_{\substack{e\\f}}> = 0 \text{ et } <\Psi_{\substack{e\\f}}\ |V|\ \Psi'_{\substack{f\\e}}> = 0$$

et il apparaît pour la matrice donnée tableau II-7 que sont non nuls les éléments de matrice entre $\Psi_{(+)}$ et $\Psi'_{(-)}$: on a en effet par exemple

$$<\Psi_{1(+)}\ |V|\ \Psi'_{1\,(-)}> = \frac{1}{2}\left[-B\,\Omega\,\sqrt{2}\,[x^2-4]^{1/2}\right] + \frac{1}{2}\left[B\,\Omega\,\sqrt{2}\,(x^2-4)^{1/2}\right] = 0$$

$$<\Psi_{1(+)}\ |V|\ \Psi'_{1(-)}> = -B\,\Omega\,\sqrt{2}\,(x^2-4)^{1/2} \neq 0$$

On a ainsi vérifié que la parité des fonctions $\Psi_{(+)}$ (en 1 pair) était différente de la parité des fonctions $\Psi'_{(+)}$ (en 1 impair) pour tout J.

Considérons maintenant les états $^2\Sigma$ 011 dont la dégénérescence a été levée, du fait de l'effet Renner et de l'interaction spin orbite ; lorsque ε est négatif (comme c'est le cas pour CO_2^+) l'état Σ le plus bas en énergie a la symétrie Σ^+ ainsi qu'on peut le vérifier expérimentalement (Gauyacq et al, 1979) et l'état Σ le plus haut en énergie a la symétrie Σ^-.

TABLEAU II-7

Matrice d'interaction entre les états 020 $^2\Pi$ et les états 011 $^2\Sigma$ et $^2\Delta$

par l'opérateur $V = -B(G^{\pm}J) + B(G^{\pm}S)$

	$\|011\rangle$ $\|1,1,1/2\rangle$	$\|011\rangle$ $\|-1,-1,-1/2\rangle$	$\|011\rangle$ $\|1,1,-1/2\rangle$	$\|011\rangle$ $\|-1,-1,1/2\rangle$	$\|011\rangle$ $\|1,-1,1/2\rangle$	$\|011\rangle$ $\|-1,1,-1/2\rangle$	$\|011\rangle$ $\|1,-1,-1/2\rangle$	$\|011\rangle$ $\|1,-1,1/2\rangle$
$\|020\rangle\|10\ 1/2\ J\ 3/2\rangle$	$-B\Omega\sqrt{2}$ $[x^2-4]^{1/2}$		$B\Omega\sqrt{2}$		$B\Omega\sqrt{2}$ $[x^2-1]^{1/2}$			
$\|020\rangle\|-1\ 0\ -1/2\ J\ -3/2\rangle$		$+B\Omega\sqrt{2}$ $[x^2-4]^{1/2}$		$B\Omega\sqrt{2}$		$-B\Omega\sqrt{2}$ $[x^2-1]^{1/2}$		
$\|020\rangle\|-1\ 2\ 1/2\ J\ 3/2\rangle$								$2B\Omega$ $[x^2-1]^{1/2}$
$\|020\rangle\|+1\ -2\ -1/2\ J\ -3/2\rangle$							$-2B\Omega$ $[x^2-1]^{1/2}$	
$\|020\rangle\|1\ 0\ -1/2\ J\ 1/2\rangle$			$-B\Omega\sqrt{2}$ $[x^2-1]^{1/2}$		$-B\Omega\sqrt{2}$		$B\Omega\sqrt{2}\ x$	
$\|020\rangle\|-1\ 0\ 1/2\ J\ -1/2\rangle$				$B\Omega\sqrt{2}$ $[x^2-1]^{1/2}$		$B\Omega\sqrt{2}$		$-B\Omega\sqrt{2}\ x$
$\|020\rangle\|-1\ 2\ -1/2\ J\ 1/2\rangle$						$+2B\Omega\ x$		$-2B\Omega$
$\|020\rangle\|1\ -2\ 1/2\ J\ -1/2\rangle$					$-2B\Omega\ x$		$+2B\Omega$	

Les énergies relatives de ces niveaux Σ^+ et Σ^- sont données par la diagonalisation de la matrice 2 x 2 construite sur les fonctions $\Psi_{(+)}$ et $\Psi_{(-)}$ décrivant les états $^2\Sigma$ 011 :

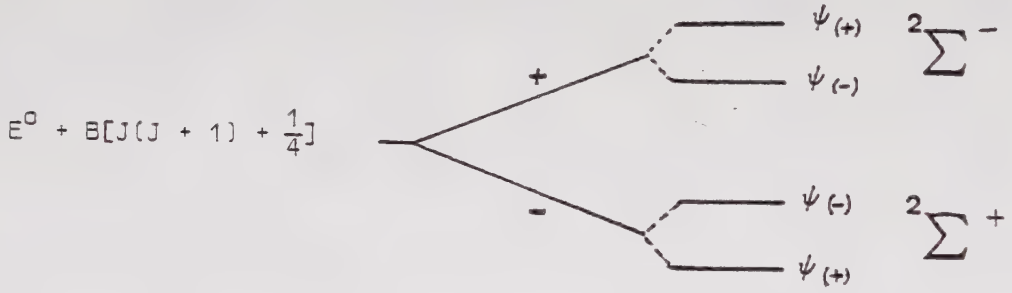
$$E = E^o + B\left(J(J+1) + \frac{1}{4}\right) \pm \left[A^2 + 4\left[\varepsilon\omega_2 \mp B\sqrt{J(J+1) + \frac{1}{4}}\right]^2\right]^{1/2}$$

où les signes - et + à l'intérieur du crochet correspondent aux fonctions $\Psi_{(+)}$ et $\Psi_{(-)}$ respectivement.

$\varepsilon\omega_2$ étant ici négatif on a

$$\left[\varepsilon\omega_2 - B\sqrt{J(J+1) + \frac{1}{4}}\right]^2 > \left[\varepsilon\omega_2 + B\sqrt{J(J+1) + \frac{1}{4}}\right]^2$$

et on peut schématiser sur la figure ci-dessous la position des niveaux d'énergie associés aux fonctions $\Psi_{(+)}$ et $\Psi_{(-)}$ pour un J donné :



Les niveaux d'énergie pour J = 0,5 et J = 1,5 se placent alors respectivement comme indiqué sur la figure II-9.

Pour l'état $^2\Sigma^+$ la fonction d'onde totale est paire par rapport à σ_v par définition ; pour le niveau N = 0 unique avec N = J - 1/2 la fonction d'onde rotationnelle est paire, la fonction d'onde vibronique doit donc être de parité e et la fonction d'onde $\Psi_{(+)}$ qui décrit ce niveau d'après le schéma ci-dessus est de parité + $(-1)^{J-1/2}$.

On a alors N = J - 1/2 pour les états e

N = J + 1/2 pour les états f

Pour l'état $^2\Sigma^-$ la fonction d'onde totale est impaire par rapport à σ_v. Pour le niveau N = 0 unique avec N = J - 1/2 la fonction d'onde rotationnelle est paire, la fonction d'onde vibronique doit donc être de parité f et la fonction

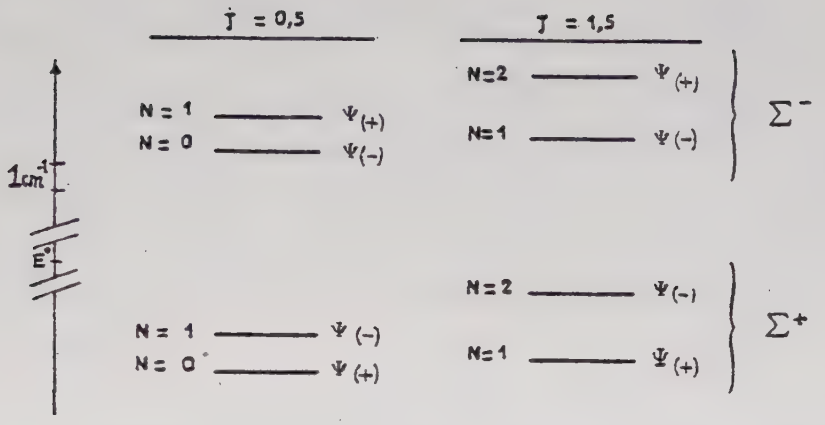


Figure II-9 : position relative des niveaux J = 0,5 J = 1,5 dans les états vibroniques $^2\Sigma$ 011

d'onde $\Psi_{(-)}$ qui décrit ce niveau est alors de parité $-(-1)^{J-1/2}$

et dans ce cas $N = J - 1/2$ pour les états f

$N = J + 1/2$ pour les états e.

Nous pouvons généraliser à partir de ce cas particulier des niveaux $^2\Sigma$ vibroniques :

la fonction $\Psi_{(+)}$ a la parité $+(-1)^{J-1/2}$ pour l impair

la fonction $\Psi_{(-)}$ a la parité $-(-1)^{J-1/2}$ pour l pair

On a donc :

$$\sigma_v|v_1\ v_2^l\ v_3>|L\ \Lambda\ S\ \Sigma\ J\ P> = -(-1)^{J-1-S+s}|v_1\ v_2^{-l}\ v_3>|L\ -\Lambda\ S\ -\Sigma\ J\ -P>$$

avec s = 0.

L'indétermination de la parité des fonctions d'onde $\Psi_{(\pm)}$ due à l'indétermination de $\pm(-1)^L$ est donc levée dans le cas d'une molécule triatomique du fait de l'interaction vibronique.

V-3 - *Parité relative des fonctions $\Psi_{(\pm)}$ des états $^2\Pi$ vibroniques et des fonctions $\Psi'_{(\pm)}$ des états électroniques $^2\Sigma^+$ et $^2\Sigma^-$*

La parité des fonctions $\Psi_{(\pm)}$ des états $^2\Pi$ vibroniques est maintenant bien déterminée. Nous allons pouvoir en déduire la parité des fonctions $\Psi'_{(\pm)}$ des états électroniques $^2\Sigma^+$ et $^2\Sigma^-$ avec lesquels les états $^2\Pi$ vibroniques interagissent.

L'opérateur décrivant cette interaction s'écrit :

$$V = -B\,(L^{\pm}\,J^{\mp}) + \frac{1}{2}(A + 2B)\,(L^{\pm}\,S^{\mp})$$

il lève la dégénérescence entre les états e et f des $^2\Pi$ vibroniques (dédoublement Λ).

Considérons les états vibroniques $^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Pi_{3/2}$ du niveau 000 d'un état $^2\Pi$ électronique. Les fonctions $\Psi_{(\pm)}$ qui décrivent ces états s'écrivent en fonction

de $|v_1\ v_2\ v_3 > |\Lambda\ 1\ \Sigma\ J\ P >$

$$\Psi_{(\pm)}\ 1/2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|000>|1,0,-1/2,J,1/2> \pm |000>|0,0,1/2,J,-1/2>\right]$$

$$\Psi_{(\pm)}\ 3/2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|000>|1,0,-1/2,J,3/2> \pm |000>|-1,0,-1/2,J,-3/2>\right]$$

Les fonctions $\Psi'_{(\pm)}$ décrivant un état électronique $^2\Sigma$ s'écrivent

$$\Psi'_{(\pm)} = (-1)^s \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|000>|0,0,1/2,J,1/2> \quad |000>|0,0,-\frac{1}{2},J,-\frac{1}{2}>\right]$$

Compte tenu des éléments de matrice de l'opérateur V donnés précédemment § IV-3-c et § IV-3-f on peut écrire la matrice d'interaction entre les fonctions $|\Lambda\ 1\ \Sigma>$ des états $^2\Pi$ vibroniques et $^2\Sigma$ électronique (tableau II-8).

Il apparaît que les seuls éléments de matrice non nuls entre les fonctions $\Psi_{(\pm)}$ et $\Psi'_{(\pm)}$ seront :

$$< \Psi_{(\pm)}\ |V|\Psi'_{(\pm)} >$$

On en déduit, puisque la parité des fonctions $\Psi_{(\pm)}$ est déterminée, que les fonctions $\Psi'_{(+)}$ et $\Psi'_{(-)}$ ont respectivement la parité $-(-1)^{J-1/2}$ et la parité $+(-1)^{J-1/2}$.

La diagonalisation du bloc matriciel des fonctions $\Psi'_{(+)}$ et $\Psi'_{(-)}$ décrivant l'état $^2\Sigma$ s'écrit pour un J donné :

$$E = E^o + B\left[J(J+1) + \frac{1}{4} \mp (-1)^s\ (J+\tfrac{1}{2})\right]$$

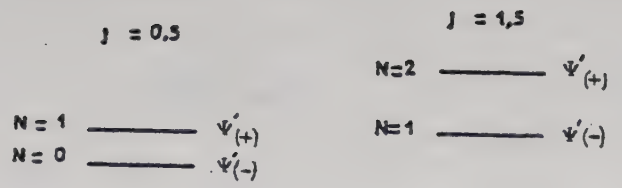
où les signes - et + à l'intérieur du crochet correspondent aux fonctions $\Psi'_{(+)}$ et $\Psi'_{(-)}$ respectivement.

On a alors pour s = o la disposition suivante des niveaux d'énergie :

TABLEAU II-8

Matrice d'interaction entre les états $^2\Pi$ vibroniques et un état $^2\Sigma$ électronique dans la base de fonctions d'onde $|\Lambda\ 1\ \Sigma\rangle|J\ P\rangle$

$\|1\ 0\ 1/2\rangle\|J\ 3/2\rangle$	$\|-1\ 0\ -1/2\rangle\|J\ -3/2\rangle$	$\|1\ 0\ -1/2\rangle\|J\ 1/2\rangle$	$\|-1\ 0\ 1/2\rangle\|J\ -1/2\rangle$	$(-1)^s\|0\ 0\ 1/2\rangle\|J\ 1/2\rangle$	$(-1)^s\|0\ 0\ -1/2\rangle\|J\ -1/2\rangle$
$E^o + \frac{A}{2} + B[x^2 - 2]$	0	$-B[x^2 - 1]^{1/2}$	0	$-2\eta[x^2 - 1]^{1/2}$	0
	$E^o + \frac{A}{2} + B[x^2 - 2]$	0	$-B[x^2 - 1]^{1/2}$	0	$-2\eta[x^2 - 1]^{1/2}$
		$E^o - \frac{A}{2} + B.x^2$	0	$2\eta + \xi$	$-2\eta.x$
			$E^o - \frac{A}{2} + B.x^2$	$-2\eta.x$	$2\eta + \xi$
				$E'^o + B.x^2$	$-B.x$
					$E'^o + B.x^2$



La fonction $\Psi_{(-)}$ ayant la parité $-(-1)^{J-1/2}$ on voit par comparaison avec le schéma du paragraphe précédent que lorsque s = 0 les fonctions $\Psi'_{(-)}$ et $\Psi'_{(+)}$ décrivent un état $^2\Sigma^-$. La valeur s = 1 devra donc être introduite pour décrire un état $^2\Sigma^+$.

Les valeurs de s ainsi obtenues sont malheureusement inverses de celles qui sont habituellement choisies arbitrairement dans le cas des molécules diatomiques pour distinguer un état $^2\Sigma^+$ d'un état $^2\Sigma^-$, ce choix étant rendu possible par le fait que seules les parités relatives des fonctions d'onde $\Psi_{(\pm)}$ sont, dans le cas des molécules diatomiques, déterminées.

Cependant l'effet de l'interaction électronique est en général pris en compte par un traitement de perturbation au second ordre, ce qui se justifie par l'écart énergétique important entre les deux états électroniques couplés.

Dans la base des fonctions e, f des états $^2\Pi$ les éléments de matrice s'obtiennent alors par la méthode de Van Vleck :

$$H'_{ij} = H_{ij} + \sum_k \frac{V_{ik} V_{kj}}{E_i - E_k}$$

où les états k sont des états électroniques Σ^+ ou Σ^-.

La matrice d'énergie décrivant les états $^2\Pi$ peut alors s'écrire en jouant sur les signes $\pm$ des éléments de matrice et sur les signes $\pm$ entrant dans la définition des paramètres p et q décrivant l'interaction avec un $^2\Sigma^+$ ou un $^2\Sigma^-$:

$\Psi_{\substack{e\\f}}\ ^2\Pi\ 3/2$	$\Psi_{\substack{e\\f}}\ ^2\Pi\ 1/2$
$E^o + \frac{A}{2} + \left(B + \frac{q}{2}\right)\left(J(J+1) - \frac{7}{4}\right)$	$-\left(B + \frac{q}{2}\right)\left(J(J+1) - \frac{3}{4}\right)^{1/2}$ $- \frac{\gamma}{2}\left(J(J+1) - \frac{3}{4}\right)^{1/2}$ $\pm \frac{q}{2}\left(J(J+1) - \frac{3}{4}\right)^{1/2}\left(J(J+1) + \frac{1}{4}\right)^{1/2}$
	$E^o - \frac{A}{2} + \left(B + \frac{q}{2}\right)\left(J(J+1) + \frac{1}{4}\right)$ $\mp \left(p + 2q\right)\left(J(J+1) + \frac{1}{4}\right)^{1/2}$

en utilisant les définitions des paramètres p et q utilisées habituellement dans les molécules diatomiques.

$$p = (-1)^s \sum_{\Sigma} \frac{8\,\eta\,\xi}{E_\pi - E_\Sigma} \qquad q = (-1)^s \sum_{\Sigma} \frac{8\,\eta^2}{E_\pi - E_\Sigma}$$

avec s = 0 pour les états $^2\Sigma^+$ et s = 1 pour les états $^2\Sigma^-$. Le paramètre γ qui apparaît dans la matrice ci-dessus décrit l'interaction spin rotation et l'interaction spin orbite.

VI - CONCLUSION

Nous avons dans ce chapitre présenté les différents couplages existant dans une molécule triatomique linéaire. Nous avons rappelé comment on pouvait décrire ces couplages par des opérateurs effectifs et indiqué les éléments de matrice de ces opérateurs dans la base des fonctions d'onde $|v_1\ v_2\ v_3 > |\Lambda\ 1\ \Sigma\ J\ P >$. Cette base de fonctions d'onde n'ayant pas la symétrie de la molécule nous avons construit des fonctions $\Psi_{(+)}$ et $\Psi_{(-)}$ ayant la bonne symétrie et nous nous sommes attachés au problème de la définition de la parité de ces fonctions d'onde dans l'opération de symétrie σ_v par rapport au plan de la molécule pliée. Nous avons alors

montré que l'indétermination de cette parité dans les molécules diatomiques était levée dans le cas des molécules triatomiques du fait de l'existence du couplage vibronique.

CHAPITRE III

ELABORATION D'UNE MATRICE D'INTERACTION POUR UN ENSEMBLE DE NIVEAUX VIBRONIQUES $v_1v_2v_3$ / $v_1 + 1$ $v_2 - 2$ v_3 QUASI DEGENERES A L'ORDRE ZERO D'UN ETAT $^2\Pi$ ELECTRONIQUE

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les opérateurs non diagonaux de l'hamiltonien effectif que nous utilisons introduisaient des couplages soit de type électronique (H_{SO}, H_{ROT}) soit de type vibronique (H_{RT}, H_F, H_{ROT}) entre fonctions d'onde du type $|v_1v_2v_3>|\Lambda\ 1\ \Sigma\ J\ P>$.

Les couplages de type électronique mettent en jeu des états dont l'écart énergétique est important (quelques 10 000 cm^{-1}). On peut alors tenir compte de leurs effets par un traitement de perturbation au second ordre et au troisième ordre sur un ensemble réduit de fonctions d'onde de base. Nous avons ainsi fait apparaître, dans le paragraphe V du chapitre précédent, le dédoublement Λ pour les états $^2\Pi$ électroniques en traitant par perturbation au second ordre le couplage entre ces états $^2\Pi$ et les états électroniques $^2\Sigma$ en interaction.

Les couplages vibroniques mettent en jeu des états beaucoup plus proches en énergie (environ 1 000 cm^{-1}) ; il est possible alors que la méthode des perturbations ne soit plus applicable et qu'il faille diagonaliser la matrice d'énergie de l'ensemble des états couplés.

Ce sera certainement le cas pour des niveaux $v_1v_2v_3$ / $v_1 + 1$ $v_2 - 2$ v_3 couplés par une interaction de Fermi (H_F) et qui, à l'ordre zéro, sont quasi dégénérés. Pour les autres niveaux vibroniques en interaction on peut envisager un traitement par perturbation au second et au troisième ordre. Nous vérifierons dans le chapitre suivant sur un cas particulier la validité de ce traitement.

Nous allons dans ce chapitre donner les expressions des éléments de la matrice d'énergie des niveaux $v_1v_2v_3$ dans la base des fonctions d'onde $|v_1v_2v_3>|\Lambda\ 1\ \Sigma\ J\ P>$ compte tenu des interactions avec les niveaux électroniques et vibroniques voisins.

L'opérateur de perturbation s'écrira :

$$V = AL_z S_z + B(J^2 - J_z^2) - B(L^{\pm}J^{\mp}) + \frac{1}{2}(A + 2B)(L^{\pm}S^{\mp}) - B(S^{\pm}J^{\mp}) - B(G^{\pm}J^{\mp}) + B(G^{\pm}S^{\mp}) + H_{RT} + H_F$$

Nous n'envisageons pas l'opérateur $B(L^{\mp} G^{\pm})$ introduisant des perturbations faibles (avec un facteur $\frac{B}{A}$ par rapport aux autres perturbations électroniques) et indépendantes de J.

I - PERTURBATIONS AU SECOND ORDRE

Les éléments de matrice entre les états i et j dégénérés ou quasi-dégénérés à l'ordre zéro s'écrivent :

$$H'_{ij} = H_{ij} + \sum_k \frac{V_{ik} V_{kj}}{E_i - E_k}$$

où $E_i - E_k$ est la différence d'énergie à l'ordre zéro entre les états i et k.

Le tableau III-1 indique les différentes contributions que l'on peut ainsi obtenir.

I-1 - Commentaires sur le tableau III-1

Les fonctions $f_1(J)$, $f'_1(J)$, $f_2(J)$, $f_3(J)$, $f_4(J)$, $f'_4(J)$ sont définies comme l'ont fait Zare et al (1973).

$$f_1(J) = J(J+1) - P^2 + S(S+1) - \Sigma^2$$

$$f'_1(J) = J(J+1) - (P \pm 1)^2 + S(S+1) - (\Sigma \pm 1)^2$$

$$f_2(J) = [J(J+1) - P(P+1)][S(S+1) - \Sigma(\Sigma+1)]$$

$$f_3(J) = [J(J+1) - P(P-1)][S(S+1) - \Sigma(\Sigma-1)]$$

$$f_4(J) = [J(J+1) - P(P \pm 1)]^{1/2}[S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1)]^{1/2}$$

$$f'_4(J) = [J(J+1) - (P \pm 1)(P \pm 2)]^{1/2}[S(S+1) - (\Sigma \pm 1)(\Sigma \pm 2)]^{1/2}$$

$f_5(J)$, $f_7(J)$ et $f_8(J)$ sont des fonctions du premier degré en $J(J+1)$,

$f_6(J)$ est une fonction de degré $\frac{3}{2}$ en $J(J+1)$

TABLEAU III-1

Contributions par perturbation au second ordre, aux éléments de matrice H_{ij} dans la base $|v_1v_2v_3>|\ \Lambda\ 1\ \Sigma\ JP>$

$V_{ik}\,V_{kj}$	Couple les états i et j tels que							$\sum_k \frac{V_{ik}\,V_{kj}}{E_i - E_k}$
	Δv_1	Δv_2	Δv_3	$\Delta\Lambda$	$\Delta 1$	$\Delta\Sigma$	ΔP	
$\frac{1}{2}(A+2B)^2(L^{\pm}S^{\mp}L^{\mp}S^{\pm})$								$(\Delta E)^{*}$
$B^2(G^{\pm}S^{\mp}G^{\mp}S^{\pm})$								$(\Delta E)^{*} + \tilde{g}(1)^2$
$H_{RT}.H_{RT}$								C_{RT}
$H_F.H_F$								C_F
$H_{RT}.H_F$	± 1	∓ 2						$W_1^{(2)}.f(v_1,v_2,1)$
	± 1	∓ 2		∓ 2	∓ 2			$W_2^{(2)}.f'(v_1,v_2,1)$
$B^2(L^{\pm}J^{\mp}L^{\mp}J^{\pm})$								$+\frac{1}{2}q_e.f_1(J)$
$B^2(G^{\pm}J^{\mp}G^{\mp}J^{\pm})$								$-\tilde{\alpha}.f_1(J)$
$-\frac{B}{2}(A+2B)(L^{\mp}J^{\pm}L^{\pm}S^{\mp})$						∓ 1	∓ 1	$-\frac{1}{2}q_e.f_4(J)$
$-\frac{B}{2}(A+2B)(L^{\pm}S^{\mp}L^{\mp}J^{\pm})$								$-\frac{1}{2}\gamma_e.f_4(J)$
$-B^2(G^{\mp}J^{\pm}G^{\pm}S^{\mp})$						∓ 1	∓ 1	$+\tilde{\alpha}.f_4(J)$
$-B^2(G^{\pm}S^{\mp}G^{\mp}J^{\pm})$								
$B^2(G^{\pm}J^{\mp}G^{\pm}J^{\mp})$					± 2		± 2	$-\frac{1}{2}q_a.f_4(J).f_4'(J)$
$B^2(G^{\mp}J^{\pm}G^{\mp}S^{\pm})$					± 2	∓ 1	± 1	$+q_a.f_4(J)$
$B^2(G^{\mp}S^{\pm}G^{\mp}J^{\pm})$								
$B^2(L^{\pm}J^{\mp}L^{\pm}J^{\mp})$				± 2			± 2	$+\frac{1}{2}q_e.f_4(J)$
$-\frac{B}{2}(A+2B)(L^{\pm}J^{\mp}L^{\mp}S^{\mp})$				± 2		∓ 1	∓ 1	$-\frac{1}{2}(P_e+2q_e)f_4(J)$
$-\frac{B}{2}(A+2B)(L^{\pm}S^{\mp}L^{\pm}J^{\mp})$								

- Les signes relatifs de Δv_1 et Δv_2 ne sont pas liés aux signes relatifs de $\Delta\Lambda$ $\Delta 1$, $\Delta\Sigma$ et ΔP : chaque combinaison des signes de Δv_1 et Δv_2 est à envisager avec chaque combinaison des signes de $\Delta\Lambda$, $\Delta 1$, $\Delta\Sigma$ et ΔP.

- En ce qui concerne les contributions dues aux opérateurs

$$B^2 \, (G^{\pm}J^{\mp} \, G^{\mp}J^{\pm}) \quad - B^2 \, (G^{\pm}J^{\mp} \, G^{\pm}S^{\mp})$$
$$B^2 \, (G^{\pm}J^{\pm} \, G^{\pm}J^{\mp}) \quad - B^2 \, (G^{\pm}J^{\mp} \, G^{\pm}S^{\pm})$$

on peut faire les remarques suivantes :

L'opérateur $B^2 \, (G^+J^-G^-J^+)$ est le seul à envisager pour $\Delta v_2 = -1$* lorsque $1 = v_2$. De même l'opérateur $B^2 \, (G^-J^+G^+J^-)$ est le seul qui donne une contribution non nulle pour $\Delta v_2 = -1$* lorsque $1 = -v_2$.

De ce fait la contribution $\tilde{\alpha}$ due à cet opérateur devient indépendante de 1.

Les opérateurs $-B^2 \, (G^{\mp}J^{\pm}G^{\pm}S^{\mp})$ et $-B^2 \, (G^{\pm}S^{\mp}G^{\mp}J^{\pm})$ s'utilisent de la même façon avec la condition restrictive supplémentaire pour les états doublets que seuls les opérateurs en $\Delta\Sigma = +1$ donnent une contribution pour les états en $\Sigma = -1/2$ et seuls les opérateurs en $\Delta\Sigma = -1$ donnent une contribution pour les états en $\Sigma = +1/2$.

L'ensemble des opérateurs $-B^2 \, (G^{\mp}J^{\pm}G^{\pm}S^{\mp}) - B^2 \, (G^{\pm}S^{\mp}G^{\mp}J^{\pm})$ apporte alors une contribution non diagonale en Σ égale et de signe opposé à la contribution diagonale apportée par l'opérateur $B^2 \, (G^{\pm}J^{\mp}G^{\mp}J^{\pm})$.

L'opérateur $B^2 \, (G^{\pm}J^{\mp}G^{\pm}J^{\mp})$ s'utilise comme l'opérateur $B^2 \, (G^{\pm}J^{\mp}G^{\mp}J^{\pm})$ mais apporte une contribution q_a non diagonale en 1 qui cette fois dépendra de 1.

Les opérateurs $-B^2 \, (G^{\pm}J^{\mp}G^{\pm}S^{\mp})$ et $-B^2 \, (G^{\pm}S^{\mp}G^{\pm}J^{\mp})$ apporteront une contribution non diagonale en 1 et non diagonale en Σ égale à -2 fois la contribution apportée par l'opérateur $B^2 \, (G^{\pm}J^{\mp}G^{\pm}J^{\mp})$.

Un seul opérateur du type $B^2 \, (G^{\pm}S^{\mp}G^{\mp}S^{\pm})$ donne une contribution non nulle dans les états doublets pour chaque valeur de Σ. La contribution apportée par cet opérateur est alors différente de celle apportée par l'opérateur $B^2 \, (G^{\pm}J^{\mp}G^{\mp}J^{\pm})$; elle dépend de 1 et introduit le terme $\tilde{g}.1^2$.

---

* Entre les états i et k.

I-2 - Expressions des paramètres décrivant les contributions au second ordre apportées par l'opérateur V

1-2-a - Contributions indépendantes de J

— A l'origine effective

- Les contributions indépendantes de v_1, v_2, v_3, l ne seront pas exprimées. On les a notées $(\Delta E)^{*}$.

- Une contribution dépendante de l apparaît par interaction avec les niveaux v_1, $v_2 \pm 1$ $v_3 \pm 1$

  Le paramètre $\tilde{g}$ déjà cité par Merer et Allegretti (1971) est une contribution au paramètre g_{22} que Nielsen (1951) avait déjà introduit.

  Il s'écrit :

$$\tilde{g} = 2B^2\left[\frac{1}{\omega_3} - \frac{4\omega_3}{\omega_3^2 - \omega_2^2}\right]\left[v_3 + \frac{1}{2}\right]$$

- La contribution C_{RT} due à l'interaction Renner avec les niveaux $v_2 \pm 2$ peut s'écrire :

$$C_{RT} = -\frac{\varepsilon^2\omega_2}{8}\left[v_2 + 1\right]\left[1 + K\Lambda\right]$$

  Elle avait été introduite par Hougen (1962-b).

- La contribution C_F apparaît par interaction de Fermi avec les niveaux $v_1 \pm 1$.

$$C_F = -\frac{4}{\omega_1}\left[(W_1^2 + W_2^2)(v_2 + 1)^2 - K^2 W_2^2\right]$$

— Aux paramètres de Fermi

Les interactions Renner et Fermi avec les niveaux v_1 $v_2 \pm 2$ v_3 et $v_1 \pm 1$ v_2 v_3 font apparaître des contributions $W_1^{(2)}$ et $W_2^{(2)}$ introduites par Dixon et al (1977)

$$W_1^{(2)} = -\frac{\varepsilon W_2}{2}\,[1 + K\Lambda]$$

$$W_2^{(2)} = -\frac{\varepsilon W_1}{2}$$

I-2-b - Contributions dépendantes de J

L'interaction Coriolis avec les niveaux $v_1\ v_2 \pm 1\ v_3 \pm 1$ fait apparaître une contribution $\tilde{\alpha}^{(2)}$, déjà mise en évidence antérieurement, à la constante de rotation B_e.

Ce paramètre indépendant de l s'écrit :

$$\tilde{\alpha}^{(2)}_{Cor.} = 2B^2\left[\frac{\Phi^2}{\omega_2 + \omega_3}\,[(v_3 + 1)(v_2 + 2) - v_2 v_3] + \frac{\Omega^2}{\omega_3 - \omega_2}[(v_3 + 1)v_2 - v_3(v_2 + 2)]\right]$$

où les constantes Φ^2 et Ω^2 sont (cf. p64) :

$$\Phi^2 = \frac{(\omega_2 - \omega_3)^2}{4\,\omega_2\,\omega_3} \qquad \Omega^2 = \frac{(\omega_2 + \omega_3)^2}{4\,\omega_2\,\omega_3}$$

La contribution en Φ^2 décrit l'interaction avec les niveaux $v_1\ v_2 + 1\ v_3 + 1$ et $v_1\ v_2 - 1\ v_3 - 1$ alors que la contribution en Ω^2 décrit l'interaction avec les niveaux $v_1\ v_2 - 1\ v_3 + 1$ et $v_1\ v_2 + 1\ v_3 - 1$.

Compte tenu des définitions de Φ^2 et Ω^2 le paramètre $\tilde{\alpha}^{(2)}$ peut se mettre sous la forme :

$$\alpha^{(2)} = (v_2 + 1)\left[\frac{B^2}{\omega_2} + \frac{4B^2\omega_2}{(\omega_3^2 - \omega_2^2)}\right] + (v_3 + \tfrac{1}{2})\left[2\frac{B^2}{\omega_3} - \frac{8B^2\omega_3}{(\omega_3^2 - \omega_2^2)}\right]$$

On voit ainsi que $\tilde{\alpha}^{(2)}$ est en fait la somme des contributions harmoniques et Coriolis $\alpha_2^{harm.}$, $\alpha_2^{cor.}$, $\alpha_3^{harm.}$, $\alpha_3^{cor.}$ aux coefficients d'anharmonicité α_2 et α_3 de $B_{v_1v_2v_3}$:

$$B_{v_1v_2v_3} = B_e - \alpha_1\,(v_1 + \tfrac{1}{2}) - \alpha_2\,(v_2 + 1) - \alpha_3\,(v_3 + \tfrac{1}{2})$$

Ces contributions déjà établies par Dennison (1940) ont été mentionnées au Chapitre II, § II-5.

Cette interaction de Coriolis fait également apparaître des termes non diagonaux (en $\Delta l = \pm 2$, $\Delta\Sigma = 0, \mp 1$) en q_a qui traduisent le dédoublement l :

$$q_a = 2 B^2 \left[\frac{\Omega^2}{\omega_2 - \omega_3} - \frac{\Phi^2}{\omega_2 + \omega_3} \right]$$

où le terme en Ω^2 décrit l'interaction avec les niveaux $v_1\ v_2 - 1\ v_3 + 1$ et $v_1\ v_2 + 1\ v_3 - 1$, et le terme en Φ^2 l'interaction avec les niveaux $v_1\ v_2 + 1\ v_3 + 1$ et $v_1\ v_2 - 1\ v_3 - 1$.

Johns (1965) et Johns et Ringstrom (1975) avaient introduit ce paramètre q vibronique dans les états $^1\Pi$ et $^3\Pi$ pour les niveaux $v_2 \neq 0$. Johns avait montré que ce dédoublement dans les états électroniquement dégénérés s'additionnait au dédoublement Λ pour donner un dédoublement effectif : le dédoublement K.

I-3 - *Autres contributions au second ordre*

La distorsion centrifuge affecte les constantes B(r) et A(r), un traitement par perturbation du second ordre fait apparaître des contributions :

$- D.[f_1^2(J) + f_2(J) + f_3(J)]$ sur les termes diagonaux

$+ D.f_4(J).[f_1(J) + f_1'(J)]$ sur les termes non diagonaux en Σ

qui sont bien connues dans les molécules diatomiques et une contribution mise en évidence par Merer (1972) :

$A_D.\ \Lambda\Sigma.f(J)$ sur les termes diagonaux

avec $$D = \sum_{v' \neq v} \frac{\langle v|B(r)|v' \rangle}{E_v - E_{v'}}$$

$$A_D = \sum_{v' \neq v} \frac{\langle v|B(r)|v' \rangle \langle v'|A(r)|v \rangle}{E_v - E_{v'}}$$

où D et A_D sont définis pour un état $v_1 v_2 v_3$ déterminé.

Ces contributions seront prises en considération par la suite.

II - PERTURBATIONS AU TROISIEME ORDRE

Les éléments de matrice diagonaux s'écrivent :

$$H''_{ii} = H_{ii} + H'_{ii} + \sum_{k \neq i} \sum_{k' \neq i} \frac{V_{ik} V_{kk'} V_{k'i}}{(E_i - E_k)(E_i - E_{k'})} - \sum_{k \neq i} \frac{V_{ii'} (V_{i'k})^2}{(E_i - E_k)^2}$$

(a) (b)

Les éléments de matrice entre les états i et j s'écrivent :

$$H''_{ij} = H_{ij} + H'_{ij} + \sum_{k, k' \neq i,j} \frac{V_{ik} V_{kk'} V_{k'j}}{(E_i - E_k)(E_i - E_{k'})} - \frac{1}{2} \sum_{k \neq i} \frac{V_{ik} V_{kj'} V_{j'j}}{(E_i - E_k)^2} - \frac{1}{2} \sum_{k \neq j} \frac{V_{ii'} V_{i'k} V_{kj}}{(E_j - E_k)^2}$$

(a) (c) (c)

où les états i, i', j, j' sont dégénérés ou quasi-dégénérés à l'ordre zéro.

Nous n'envisagerons pas dans le traitement par perturbation au troisième ordre les perturbations mettant en jeu d'autres états électroniques, ceci se justifiant par l'écart énergétique important intervenant à la puissance (- 2).

Le tableau III-2 indique les différentes contributions qui apparaissent dans la base $|v_1 v_2 v_3 > |\Lambda\ 1\ \Sigma\ J\ P>$.

- Les commentaires liés au tableau III-1 sont valables aussi pour ce tableau.
- Nous avons également indiqué le type (a) (b) ou (c) d'expression que l'on doit utiliser dans le calcul de perturbation ainsi qu'ils apparaissent ci-dessus dans les expressions de H_{ii} et H_{ij}.

Les contributions $H_{ij}^{(2)}$ obtenues au second ordre de perturbation et les éléments de matrice H_{ij} de la matrice d'énergie sont rappelés sur la droite du tableau.

II-1 - Expressions des paramètres décrivant les contributions au troisième ordre

II-1-a - Contributions indépendantes de J

TABLEAU III-2 - Contributions aux éléments de matrice H_{ii} et H_{ij} par perturbation au troisième ordre

III-2-a Contributions indépendantes de J

$V_{ik}\ V_{kl}\ V_{lj}$	Couple les états tels que							Type d'expression	Contribution à l'ordre 3	Contribution à l'ordre 2	Elément de matrice à l'ordre 1
	Δv_1	Δv_2	Δv_3	$\Delta\Lambda$	Δl	$\Delta\Sigma$	ΔP				
											E^o
$2\,A\,L_zS_z.H_F.H_F$								b	$-A^{(3)}\,\Lambda\Sigma$	$-A^{(2,3)}\,\Lambda\Sigma$	$+A\,\Lambda\Sigma$
$2\,A\,L_zS_z.H_{RT}.H_{RT}$								b			
$2\,A\,B^2L_zS_z.(G^{\pm}S^{\mp}G^{\mp}S^{\pm})$								b			$+Bf(J)$
$B^2.(H_{RT})\ G^{\pm}S^{\mp}G^{\mp}S^{\pm}$								c			
$B^2.\ G^{\pm}S^{\mp}G^{\mp}S^{\pm}(H_{RT})$				∓ 2	± 2			c	$\frac{1}{2}\,\varepsilon\omega_2^{(3)}.f(v_2,l)$	$\frac{1}{2}\,\varepsilon\omega_2^{(2,3)}.f(v_2,l)$	$\frac{1}{2}\,\varepsilon\omega_2.f(v_2,l)$
$B^2.\ G^{\pm}S^{\mp}(H_{RT})\ G^{\mp}S^{\pm}$								a			
$H_{RT}\ .\ H_{RT}\ .\ (H_{RT})$								c			
$H_{RT}\ .\ H_F\ .\ H_F$								c			
$H_F\ .\ H_F\ .\ H_{RT}$				∓ 2	± 2			c	0		
$H_F\ .\ H_{RT}\ .\ H_F$								a			
$B^2.H_F(G^{\pm}S^{\mp}G^{\mp}S^{\pm})$								a,c			
$B^2.(G^{\pm}S^{\mp}G^{\mp}S^{\pm}).H_F$								a,c			
$B^2.G^{\pm}S^{\mp}.H_F.G^{\mp}S^{\pm}$				0	0			a	$W_1^{(3)}.f(v_1,v_2,l)$	$W_1^{(2)}.f(v_1,v_2,l)$	$W_1.f(v_1,v_2,l)$
$H_F\ H_{RT}\ H_{RT}$	± 1	∓ 2		∓ 2	± 2			c	$W_2^{(3)}.f'(v_1,v_2,l)$	$W_2^{(2)}.f(v_1,v_2,l)$	$W_2.f'(v_1,v_2,l)$
$H_{RT}\ H_{RT}\ H_F$								c			
$H_{RT}\ H_F\ H_{RT}$								a,c			
$H_F\ H_F\ H_F$											

TABLEAU III-2-b Contributions dépendantes de J n'introduisant pas de dédoublement K

	Δv_1 Δv_2 Δv_3 $\Delta\Lambda$ Δl $\Delta\Sigma$ ΔP		$E^{o\ eff} - E_o$	E^o
$B.(J^2 - J_z^2).H_F.H_F$		b	$- \tilde{\alpha}^{(3)}_{RT,F}.f_1(J)$		
$B.(J^2 - J_z^2)H_{RT}.H_{RT}$		b			
$B^3.(J^2 - J_z^2)\ G^{\pm}S^{\mp}G^{\mp}S^{\pm}$		b		$- \tilde{\alpha}^{(2)}_{cor}.f_1(J)$	$+ B.f_1(J)$
$B^3.G^{\pm}J^{\mp}G^{\mp}S^{\pm}.\ J^{\pm}S^{\mp}$		b	$- \tilde{\alpha}^{(3)}_{cor}.f_S(J)$		
$B^3.G^{\mp}S^{\pm}G^{\pm}J^{\mp}.\ J^{\pm}S^{\mp}$		b			
$B^3.G^{\pm}J^{\mp}.\ J^{\pm}S^{\mp}.\ G^{\mp}S^{\pm}$		b			
$B^3.(J^2 - J_z^2).G^{\pm}J^{\mp}.G^{\mp}J^{\pm}$		b	$- D^{(3)}_{cor}[f_1^2(J)+f_2(J)+f_3(J)]$	$- D.[f_1^2(J)+f_2(J)+f_3(J)]$	
$2\ AB^2.L_zS_z.G^{\pm}J^{\mp}G^{\mp}J^{\pm}$		b	$+ A^{(3)}_{D,cor}\Lambda\Sigma.f_1(J)$	$+ A_D.\Lambda\Sigma.f_1(J)$	$+ A.\Lambda\Sigma$
$- B.S^{\pm}J^{\mp}(H_{RT}.H_{RT})$		c			
$- B(H_{RT}.H_{RT}).S^{\mp}J^{\pm}$	∓ 1	c	0		
$- B.H_{RT}.S^{\mp}J^{\pm}.H_{RT}$		a		$+ \tilde{\alpha}^{(2)}.f_1(J)$	$- B.f_1(J)$
$- B.(H_F.H_F).S^{\mp}J^{\pm}$		c			
$- B.S^{\mp}J^{\pm}.(H_F.H_F)$	∓ 1	c	0		
$- B.(H_F)S^{\mp}J^{\pm}(H_F)$		a			
$- B^3.(J^2 - J_z^2)G^{\mp}J^{\pm}.\ G^{\pm}S^{\mp}$		c			
$- B^3.(J^2 - J_z^2)G^{\pm}S^{\mp}.\ G^{\mp}J^{\pm}$	± 1	c			
$- B^3\ G^{\mp}J^{\pm}.\ G^{\pm}S^{\mp}(J^2-J_z^2)$		c			
$- B^3\ G^{\pm}S^{\mp}.\ G^{\mp}J^{\pm}(J^2-J_z^2)$		c			

$-B^3.(S^{\mp}J^{\pm})G^{\mp}J^{\pm}G^{\pm}J$ $-B^3.G^{\mp}J^{\pm}.G^{\pm}J^{\mp}(S\,J^{\pm})$ $-B^3.G^{\mp}J^{\pm}.(S^{\mp}J^{\pm})G^{\pm}J$			∓ 1		a c a	$D^{(3)}_{cor}[f_6(J)]$	$D.f_4(J).[f_1(J) + f'_1(J)]$	
$-2A\,B^2\,G^{\pm}S^{\mp}G^{\mp}J^{\pm}L_zS_z$ $-2A\,B^2\,G^{\mp}J^{\pm}G^{\pm}S^{\mp}L_zS_z$ $-2A\,B^2\,L_zS_zG^{\pm}S^{\mp}G^{\mp}J^{\pm}$ $-2A\,B^2\,L_zS_zG^{\mp}J^{\pm}G^{\pm}S^{\mp}$			∓ 1		b b b b	0		
$B^2.(H_{RT})\,G^{\pm}J^{\mp}G^{\mp}J^{\pm}$ $B^2.G^{\mp}J^{\pm}G^{\mp}J^{\pm}(H_{RT})$ $B^2.G^{\pm}J^{\mp}(H_{RT})G^{\mp}J^{\pm}$		∓ 2	± 2		c c a	$\varepsilon\omega_{2,D}.f_1(J)$	$\frac{1}{2}\,\varepsilon\omega_2^{(2,3)}.f(v_2,1)$	$\frac{1}{2}\,\varepsilon\omega_2.f(v_2,1)$
$-B^2.(H_{RT})\,G^{\mp}J^{\pm}G^{\pm}S^{\mp}$ $-B^2.(H_{RT})\,G^{\pm}S^{\mp}G^{\mp}J^{\pm}$ $-B^2.G^{\mp}J^{\pm}G^{\pm}S^{\mp}(H_{RT})$ $-B^2.G^{\pm}S^{\mp}G^{\mp}J^{\pm}(H_{RT})$ $-B^2.G^{\mp}J^{\pm}(H_{RT})\,G^{\pm}S^{\mp}$ $-B^2.G^{\pm}S^{\mp}(H_{RT})G^{\mp}J^{\pm}$		∓ 2	± 2	∓ 1 ∓ 1	c c c c a a	$-\varepsilon\omega_{2,D}.f_4(J)$		
$+B^2.(H_F)G^{\pm}J^{\mp}G^{\mp}J^{\pm}$ $+B^2.G^{\pm}J^{\mp}G^{\mp}J^{\pm}(H_F)$	± 1 ∓ 2	0	0		c,a c,a	$W_{1,D}.f_1(J)$	$W_1^{(2)}.f(v_1v_2,1)$	$W_1.f(v_1v_2,1)$
$+B^2.(G^{\pm}J^{\mp}(H_F)\,G^{\mp}J^{\pm}$	± 1 ∓ 2	∓ 2	± 2		a	$W_{2,D}.f_1(J)$	$W_2^{(2)}.f'(v_1v_2,1)$	$W_1.f'(v_1v_2,1)$
$-B^2.(H_F)G^{\mp}J^{\pm}G^{\pm}S^{\mp}$ $-B^2.(H_F)G^{\pm}S^{\mp}G^{\mp}J^{\pm}$ $-B^2.G^{\mp}J^{\pm}G^{\pm}S^{\mp}(H_F)$ $-B^2.G^{\pm}S^{\mp}G^{\mp}J^{\pm}(H_F)$ $-B^2.G^{\mp}J^{\pm}(H_F)\,G^{\pm}S^{\mp}$ $-B^2.G^{\pm}S^{\mp}(H_F)G^{\mp}J^{\pm}$	± 1 ∓ 2 ± 1 ∓ 2	0 ∓ 2	0 ± 2	∓ 1 ∓ 1 ∓ 1 ∓ 1	a,c a,c a,c a,c a a	$-W_{1,D}.f_4(J)$ $-W_{2,D}.f_4(J)$		$\varepsilon\omega_2$

TABLEAU III-2-c - Contributions dépendantes de J introduisant un dédoublement K

	Δv_1	Δv_2	Δv_3	$\Delta\Lambda$	$\Delta 1$	$\Delta\Sigma$	ΔP			
$B^2.(H_{RT}).G^{\pm}J^{\mp}G^{\pm}J^{\mp}$				∓ 2	0		∓ 2	c	$+\frac{1}{2} q^{vib}.f_4(J).f_4'(J)$	$+\frac{1}{2} q_a.f_4(J).f_4'(J)$
$B^2.G^{\pm}J^{\mp}G^{\pm}J^{\mp}(H_{RT})$								c		
$B^2.G^{\pm}J^{\mp}(H_{RT})\ G^{\pm}J^{\mp}$				2	± 4		± 2	a	0	
$-B^2.(H_{RT})\ G^{\pm}J^{\mp}G^{\pm}S^{\mp}$								c		
$-B^2.(H_{RT})\ G^{\pm}S^{\mp}G^{\pm}J^{\mp}$								c		
$-B^2.\ G^{\pm}J^{\mp}G^{\pm}S^{\mp}(H_{RT})$				∓ 2	0	∓ 1	1	c	$-q^{vib}.f_4(J)$	$-\frac{1}{2}(p_a + 2q_a).f_4(J)$
$-B^2.\ G^{\pm}S^{\mp}G^{\pm}J^{\mp}(H_{RT})$								c		
$-B^2.\ G^{\pm}J^{\mp}(H_{RT})\ G^{\pm}S^{\mp}$				∓ 2	± 4	∓ 1	1	a	0	
$-B^2.\ G^{\pm}S^{\mp}(H_{RT})\ G^{\pm}J^{\mp}$								a		
$+B^3.G^{\pm}S^{\mp}G^{\pm}J^{\mp}J^{\mp}S^{\pm}$								c		
$+B^3.G^{\pm}J^{\mp}G^{\pm}S^{\mp}J^{\mp}S^{\pm}$								c		
$+B^3.J^{\mp}S^{\pm}G^{\pm}S^{\mp}G^{\pm}J^{\mp}$					± 2		± 2	c	$+q_D.f_7(J)$	$+\frac{1}{2} q_a.f_4(J).f_4'(J)$
$+B^3.J^{\mp}S^{\pm}G^{\pm}J^{\mp}G^{\pm}S^{\mp}$								c		
$+B^3.G^{\pm}S^{\mp}J^{\mp}S^{\pm}G^{\pm}J^{\mp}$								a		
$+B^3.G^{\pm}J^{\mp}J^{\mp}S^{\pm}G^{\pm}S^{\mp}$								a		
$-B^3.G^{\pm}J^{\mp}G^{\pm}J^{\mp}J^{\mp}S^{\pm}$								c		
$-B^3.J^{\pm}S^{\mp}G^{\pm}J^{\mp}G^{\pm}J^{\mp}$					± 2	∓ 1	± 1	c	$-q_D^1.f_8(J)$	$-q_a.f_4(J)$
$-B^3.G^{\pm}J^{\mp}J^{\pm}S^{\mp}G^{\pm}J^{\mp}$								a		
$B^2.(H_F)\ G^{\pm}J^{\mp}G^{\pm}J^{\mp}$					± 2			c	$+\frac{1}{2} q_{F1}.f_4(J).f_4'(J)$	
$B^2.G^{\pm}J^{\mp}G^{\pm}J^{\mp}(H_F)$	± 1	∓ 2		∓ 2	0			c	$+\frac{1}{2} q_{F2}.f_4(J).(f_4'(J)$	
$B^2.G^{\pm}J^{\mp}(H_F)\ G^{\pm}J^{\mp}$								a		
$-B^2.(H_F)G^{\pm}J^{\mp}G^{\pm}S^{\mp}$								c		
$-B^2.(H_F)G^{\pm}S^{\mp}G^{\pm}J^{\mp}$								c		
$-B^2.G^{\pm}J^{\mp}G^{\pm}S^{\mp}(H_F)$	± 1	∓ 2		∓ 2	± 2 0	∓ 1		c	$-q_{F1}.f_4(J)$	
$-B^2.G^{\pm}S^{\mp}G^{\pm}J^{\mp}(H_F)$								c	$-q_{F2}.f_4(J)$	
$-B^2.G^{\pm}J^{\mp}(H_F)G^{\pm}S^{\mp}$								a		
$-B^2.G^{\pm}S^{\mp}(H_F)G^{\pm}J^{\mp}$								a		

— Il apparaît, par interaction vibronique, des contributions à la constante de couplage spin orbite A : par interaction Renner avec les niveaux $v_1\ v_2 \pm 2\ v_3$ une contribution en $A\varepsilon^2$ déjà introduite par Hougen (1962-b) ; par interaction Fermi avec les niveaux $v_1 \pm 1\ v_2 v_3$ des contributions en AW_1^2 et AW_2^2, et par interaction Coriolis avec les niveaux $v_1\ v_2 \pm 1\ v_3 \pm 1$ des contributions (environ 10^4 fois plus faibles) en $AB^2\ \Phi^2$ et en $AB^2\ \Omega^2$:

$$A^{(3)} = A_{RT}^{(3)} + A_F^{(3)} + A_{COR}^{(3)}$$

$$A^{(3)} = \frac{\varepsilon^2}{16}\left[(v_2+1)^2 + K(K \pm 2\Lambda)\right] + \frac{16}{\omega_1^2}\left[(W_1^2 + W_2^2)(v_2+1) - W_2^2 K^2 \left[v_1 + \tfrac{1}{2}\right]\right]$$

$$+ 4B^2\left[\frac{\Phi^2}{(\omega_2+\omega_3)^2} + \frac{\Omega^2}{(\omega_3-\omega_2)^2}\right](v_2+1)\left(v_3+\tfrac{1}{2}\right) + 2B^2\left[\frac{\Phi^2}{(\omega_2+\omega_3)^2} - \frac{\Omega^2}{(\omega_3-\omega_2)^2}\right][\pm K]$$

où le signe ± correspond aux états pour lesquels $K = v_2 + 1$
$K \neq v_2 + 1$

L'interaction Renner avec les niveaux $v_2 \mp 2$ apporte une contribution à $\varepsilon\omega_2$ mise en évidence par Dixon et al (1977)

$$\varepsilon\omega_{2\ RT}^{(3)} = \frac{1}{32}\ \varepsilon^3\ \omega_2\ (2 - K^2)$$

L'interaction vibronique avec les niveaux $v_1\ v_2 \pm 1\ v_3 \pm 1$ fait apparaître sur $\varepsilon\omega_2$ une nouvelle contribution que l'on peut écrire

$$\varepsilon\omega_2^{(3)} = B^2\varepsilon\omega_2\left(v_3+\tfrac{1}{2}\right)\left[\frac{2\Phi^2}{(\omega_2+\omega_3)^2} - \frac{2(v_2+1)\Omega^2}{(\omega_3-\omega_2)^2} - \frac{(v_2 \pm 1 + 4)\Phi\Omega}{(\omega_2+\omega_3)(\omega_3-\omega_2)}\right]$$

— Les contributions aux paramètres de Fermi dues aux interactions Renner et Fermi avec les niveaux $v_1\ v_2 \pm 2\ v_3$ et $v_1 \pm 1\ v_2\ v_3$ et à l'interaction Fermi avec les niveaux $v_1 \pm 1\ v_2\ v_3$ n'ont été évaluées que pour les niveaux 100/020 ; on obtient :

$$W_1^{(3)}(100/020) = -\frac{\varepsilon^2}{4}\ W_1\left[1+\sqrt{3}\right] - 24\ \frac{W_1^3}{\omega_1^2}$$

$$W_2^{(3)}(100/020) = -\frac{\varepsilon^2}{8}\ W_2\left[1+\sqrt{3}\right] - 24\ \frac{W_1^2 W_2}{\omega_1^2}$$

II-1-b - Contributions dépendantes de J

— L'interaction Renner avec les niveaux $v_1\ v_2 \pm 2\ v_3$ et l'interaction de Fermi avec les niveaux $v_1 \pm 1\ v_2\ v_3$ apportent de nouvelles contributions à la constante de rotation B. Nous avons regroupé ces deux contributions dans le paramètre $\tilde{\alpha}^{(3)}_{RT,F}$ que l'on peut écrire :

$$\alpha^{(3)}_{RT,F} = \frac{B\,\epsilon^2}{32}\left[(v_2+1)^2 + K\,(K+2\,\Lambda)\right] + \frac{B\,B}{\omega_1^2}\left[(W_1^2+W_2^2)(v_2+1)^2 - W_2^2\,K^2\right]\left[v_1+\frac{1}{2}\right]$$

Le traitement permettant d'obtenir cette expression est donné dans l'Annexe B. Ce paramètre introduit une contribution au paramètre α_1 d'anharmonicité sur B, des contributions d'ordre supérieur en v_1 et v_2 à l'anharmonicité de B et une contribution dépendante de K. Il met en évidence une différence entre les B effectifs des états en l = K - 1 et en l = K + 1 pour les niveaux non uniques, le terme 2 K Λ étant positif dans le premier cas (= 2 K) et négatif dans le second cas (= - 2 K).

L'interaction Coriolis avec les niveaux $v_1\ v_2 \pm 1\ v_3 \pm 1$ apporte une contribution $\tilde{\alpha}^{(3)}_{cor.}$ en $B^3\,\Phi^2$ et $B^3\,\Omega^2$ qui peut être négligée devant $\alpha^{(2)}$ et $\tilde{\alpha}^{(3)}_{RT,F}$. Nous ne donnerons pas son expression.

Ces contributions $\tilde{\alpha}^{(3)}_{RT,F}$ et $\tilde{\alpha}^{(3)}_{cor}$, contrairement à celle $\tilde{\alpha}^{(2)}_{cor}$ obtenue par perturbation au second ordre et due à l'interaction Coriolis, sont nulles sur les éléments de matrice non diagonaux en Σ (voir Annexe B). Ces paramètres rentrent alors dans la définition d'une γ^* sur l'élément non diagonal en Σ ainsi que nous le verrons plus loin

— L'interaction Coriolis avec les niveaux $v_1\ v_2 \pm 1\ v_3 \pm 1$ fait par ailleurs apparaître des termes en $A\,\Lambda\,\Sigma\,B^2\,\Phi^2$ et $A\,\Lambda\,\Sigma\,B^2\,\Omega^2$ indépendants de K qui, bien que d'origine très différente, vont s'ajouter au terme A_D défini par Merer (1972).

On a :

$$A^{(3)}_{D,cor} = -4\,AB^2\left[\frac{\Phi^2}{(\omega_2+\omega_3)^2} - \frac{\Omega^2}{(\omega_3-\omega_2)^2}\right] - 8\,AB^2\left[\frac{\Phi^2}{(\omega_2+\omega_3)^2} + \frac{\Omega^2}{(\omega_3-\omega_2)^2}\right]\left[v_3+\frac{1}{2}\right]\left[v_2+1\right]$$

Le traitement permettant d'obtenir cette expression est donné dans l'Annexe B.

— L'interaction Coriolis avec ces mêmes niveaux apporte également une contribution diagonale au paramètre D de distorsion qui s'écrit :

$$D^{(3)}_{cor} = 2B^3\left[\frac{\Phi^2}{(\omega_2+\omega_3)^2} - \frac{\Omega^2}{(\omega_3-\omega_2)^2}\right] + 4B^3\left[\frac{\Phi^2}{(\omega_2+\omega_3)^2} + \frac{\Omega^2}{(\omega_3-\omega_2)^2}\right]\left[v_3+\frac{1}{2}\right]\left[v_2+1\right]$$

et une contribution, non diagonale en Σ, au paramètre D, qui n'a pas été évaluée.

— Un paramètre $\varepsilon\omega_{2,D}$ décrivant la distorsion de $\varepsilon\omega_2$ apparaît sur les éléments de matrice non diagonaux en $\Delta\Lambda = \mp 2\ \Delta l = \pm 2\ \Delta\Sigma = \mp 1$ par interaction Coriolis avec les niveaux $v_1\ v_2 \pm 1\ v_3 \pm 1$:

$$\varepsilon\omega_{2,D} = B^2\,\varepsilon\omega_2\,(v_3+\tfrac{1}{2})\left[[3(v_2+2)\pm 1]\frac{\Phi\Omega}{(\omega_2+\omega_3)(\omega_2-\omega_3)} + \frac{4\Phi^2}{(\omega_2+\omega_3)^2} - \frac{[(v_2+2)\mp 1]\Omega^2}{(\omega_3-\omega_2)^2}\right]$$

— Le terme dû à l'interaction Coriolis décrivant la distorsion sur le paramètre de Fermi W_1 n'a été évalué que pour le niveau 100 ; on obtient

$$W_{1,D} = 4B^2 W_1\left[\frac{4\Phi\Omega}{(\omega_2+\omega_3)(\omega_2-\omega_3)} - \frac{\Omega^2}{(\omega_2-\omega_3)^2}\right]$$

Le paramètre $W_{2,D}$, qui serait plus petit que $W_{1,D}$ puisque W_2 est très inférieur à W_1, n'a pas été exprimé.

II-1-c - Contributions dépendantes de J introduisant un dédoublement K

Brown (1975) avait déjà mis en évidence un terme $q^{(3)}_{vib}$ dû à l'interaction Coriolis dont il ne donnait pas la variation en l. Ce paramètre peut s'écrire :

$$q^{(3)}_{vib} = 2\,\varepsilon\omega_2 B^2(v_3+\tfrac{1}{2})\left[\frac{\Phi\Omega\ [[v_2+1)^2 + K(K-2\Lambda)]}{(\omega_2+\omega_3)(\omega_2-\omega_3)} + \frac{2\Phi^2(v_2+2)}{(\omega_2+\omega_3)^2} - \frac{2\Omega^2 v_2}{(\omega_2-\omega_3)^2}\right.$$

$$\left. - \frac{1}{2}\frac{\Phi\Omega}{\omega_2(\omega_2+\omega_3)}[(v_2+3)^2+K(K-2\Lambda)] - \frac{1}{2}\frac{\Phi\Omega}{\omega_2(\omega_3-\omega_2)}[(v_2-1)^2+K(K-2\Lambda)]\right]$$

Il vient s'ajouter sur les éléments de matrice en $\Delta\Lambda = \mp 2 \quad \Delta l = \pm 2$ et $\Delta\Lambda = \mp 2 \quad \Delta l = \pm 2 \quad \Delta\Sigma = \mp 1$ au paramètre q_e.

La contribution apportée par ce même type d'interaction aux éléments de matrice $\Delta\Lambda = \mp 2 \quad \Delta l = \pm 4$ et $\Delta\Lambda = \mp 2 \quad \Delta l = \pm 4 \quad \Delta\Sigma = \mp 1$ est nulle comme l'avait mentionné Brown (1975).

— Des contributions en $\Delta l = \pm 2$ et $\Delta l = \pm 2 \quad \Delta\Sigma = \mp 1$ décrivant la distorsion sur le paramètre q_a ont été mises en évidence. Le paramètre q_D qui traduit cette contribution est très petit. Nous n'en avons pas cherché l'expression générale.

— De nouvelles contributions au dédoublement K effectif dues aux interactions Fermi et Coriolis peuvent être obtenues.

Dans le cas particulier des niveaux 100/020 l'interaction avec les niveaux 000, 011 et 031 introduit ainsi un paramètre :

$$q_{F2} = -8B^2 W_1 \left[\frac{\Phi^2}{(\omega_2+\omega_3)^2} - \frac{\Omega^2}{(\omega_2-\omega_3)^2}\right] - 2\sqrt{2}\,\Phi\,\Omega\left[\frac{1}{(\omega_2+\omega_3)(\omega_1-\omega_2)} + \frac{1}{(\omega_2+\omega_3)(\omega_3-\omega_2)} - \frac{1}{\omega_1(\omega_3-\omega_2)}\right]$$

Le paramètre q_{F1} mettant en jeu W_2 au lieu de W_1 n'a pas été exprimé.

III - AUTRES CONTRIBUTIONS VIBRONIQUES PRISES EN CONSIDERATION

En faisant apparaître le terme dipolaire $j_1 . \rho \cos(\nu - \chi)$ de l'opérateur Renner, Brown (1977) avait obtenu un terme diagonal : $+ g_K \; K\Lambda$

avec $g_K' = \frac{1}{4}\rho^2 \sum_{\eta'} \frac{|\langle \eta | j_1 | \eta' \rangle|^2}{(\Delta E)^2} \cdot (-1)^p$

η' étant un état électronique Σ (auquel cas $p = 0$) ou un état électronique Δ (et alors $p = 1$).

Gauyacq et Jungen (1980) ont repris le traitement de l'effet Renner en y incluant l'anharmonicité jusqu'au deuxième ordre de perturbation.

Il en résulte des corrections sur les origines :

$$\Delta E^{(2,3)} = + \frac{1}{2}\left[g_{22} - \frac{1}{2}\varepsilon\, g'_{22}\,(2 + K\,\Lambda)\right]\left[3\,(v_2 + 1)^2 - K\,(K - 2\,\Lambda)\right]$$

et des corrections à $\varepsilon\omega_2$

$$\varepsilon\omega_2^{(2,3)} = \frac{3}{2}\,(g'_{22} - \varepsilon\, g_{22})(v_2 + 1)$$

ainsi que des corrections à la constante de couplage spin orbite qui s'écrit

$$A^* = A\left[1 - \frac{g_K}{\omega_2}(v_2 + 1)\right]\left[1 - A^{(2,3)}\right] - a_1\,(v_1 + \tfrac{1}{2}) - a'_2\,(v_2 + 1) - a_3\,(v_3 + \tfrac{1}{2})$$

Le terme en $\frac{g_K}{\omega_2}\,(v_2 + 1)$ apparaît comme une contribution au paramètre a_2 d'anharmonicité de A.

Dans ces expressions les paramètres g_{22} et g'_{22} sont définis par

$$g_{22} = \frac{1}{2}\,(k_4^e + k_4^f)\left(\frac{\omega_2}{k_2}\right)^2$$

$$g'_{22} = \frac{1}{2}\,(k_4^e - k_4^f)\left(\frac{\omega_2}{k_2}\right)^2$$

où $k_2 = \frac{k_2^e + k_2^f}{2}$ et où k_4^e et k_4^f sont les constantes de force quartiques des fonctions potentielles :

$$V^e(\rho) = \frac{1}{2}\,k_2^e.\rho^2 + k_4^e\,\rho^4$$

$$V^f(\rho) = \frac{1}{2}\,k_2^e.\rho^2 + k_4^f\,\rho^4$$

Les opérateurs vibroniques conduisant à ces contributions n'ont pas été inclus dans l'opérateur de perturbation V que nous avons utilisé dans les traitements de perturbations décrits dans les paragraphes précédents.

Les expressions des paramètres décrivant les contributions aux différents ordres de perturbation, dans lesquelles les constantes Φ et Ω ont été développées en fonction de ω_2 et ω_3, sont regroupées dans le Tableau III-3.

TABLEAU III-3 Expressions obtenues pour les paramètres apparaissant dans le Tableau III-4

$$\xi = 2B^2\left[\frac{1}{\omega_3} - \frac{4\omega_3}{\omega_3^2 - \omega_2^2}\right]\left[v_3 + \frac{1}{2}\right]$$

$$C_F = -\frac{4}{\omega_1}\left[(W_1^2 + W_2^2)(v_2 + 1)^2 - K^2 W_2^2\right]$$

$$C_{RT} = -\frac{\varepsilon^2\omega_2}{8}\left[v_2 + 1\right]\left[1 + K\Lambda\right]$$

$$\Delta E^{*(2,3)} = \frac{1}{2}\left[g_{22} - \frac{1}{2}\varepsilon g'_{22}(2 + K\Lambda)\right]\left[3(v_2 + 1)^2 - K(K - 2\Lambda)\right]$$

$$\varepsilon\omega_2^{(2,3)} = 3\left[g'_{22} - \varepsilon g_{22}\right]\left[v_2 + 1\right]$$

$$\varepsilon\omega_2^{(3)} = \frac{1}{32}\varepsilon^3\omega_2(2 - K^2) + B^2\varepsilon\omega_2(v_3 + \frac{1}{2})\left[\frac{v_2}{2\omega_2\omega_3}\frac{(\omega_2+\omega_3)^2}{(\omega_2-\omega_3)^2} - 4\frac{(\omega_2^2+\omega_3^2)}{(\omega_2^2+\omega_3^2)^2} + (v_2 \pm 1 + 4)\frac{1}{4\omega_2\omega_3}\right]$$

$$\varepsilon\omega_{2,D} = \frac{B^2\varepsilon\omega_2}{4\omega_2\omega_3}(v_3 + \tfrac{1}{2})\left[3(v_2 + 2) \pm 1 + 4\frac{(\omega_2-\omega_3)^2}{(\omega_2+\omega_3)^2} - (v_2 + 2 \mp 1)\frac{(\omega_2+\omega_3)^2}{(\omega_2-\omega_3)^2}\right]$$

$$A^{(2,3)} = \frac{\varepsilon g'_{22}}{\omega_2}(v_2 + 1)\left[v_2(v_2 + 2) + 3(K\Lambda + 1)\right]$$

$$A^{(3)} = \frac{\varepsilon^2}{16}(v_2 + 1)^2 + K(K + 2\Lambda)] + \frac{16}{\omega_1^2}\left[(W_1^2 + W_2^2)(v_2 + 1) - W_2^2 K^2\right]\left[v_1 + \frac{1}{2}\right] + \left[\frac{2B^2}{\omega_2\omega_3}\frac{\omega_2^4+6\omega_2^2\omega_3^2+\omega_3^4}{(\omega_3^2 - \omega_2^2)^2}\right][v_2 + 1]\left[v_3 + \frac{1}{2}\right] - 4B^2\frac{(\omega_2^2+\omega_3^2)}{(\omega_3^2-\omega_2^2)^2}(\pm K)$$

$$A_D^{v1b} = -\frac{4A\,B^2}{\omega_2\omega_3}\left[\frac{\omega_2^4 + 6\omega_2^2\omega_3^2 + \omega_3^4}{(\omega_3^2-\omega_2^2)^2}\right]\left[v_2 + 1\right]\left[v_3 + \frac{1}{2}\right] + 8\,AB^2\frac{(\omega_2^2 + \omega_3^2)}{(\omega_3^2 - \omega_2^2)^2}$$

$$\alpha^{(2)} = (v_2 + 1)\left[\frac{B^2}{\omega_2} + \frac{4\,B^2\,\omega_2}{(\omega_3^2 - \omega_2^2)}\right] + (v_3 + \frac{1}{2})\left[2\frac{B^2}{\omega_3} - \frac{8\,B^2\,\omega_3}{(\omega_3^2 - \omega_2^2)}\right]$$

$$\alpha_{RT,F}^{(3)} = \frac{B\,\varepsilon^2}{32}\left[(v_2 + 1)^2 + K(K + 2\Lambda)\right] + \frac{8\,B}{\omega_1^2}\left[(W_1^2 + W_2^2)(v_2 + 1)^2 - W_2^2 K^2\right]\left[v_1 + \frac{1}{2}\right]$$

$$q_a = -\frac{B^2}{\omega_2}\left[1 + \frac{4\,\omega_2^2}{\omega_3^2 - \omega_2^2}\right]\left[v_2 \pm 1 \pm 2\right]^{1/2}\left[v_2 \mp 1\right]^{1/2}$$

$$q_{v1b} = 2\varepsilon\omega_2 B^2\left[v_3 + \frac{1}{2}\right]\left[\frac{1}{4\omega_2\omega_3}(v_2 + 1)^2 + K(K-2\Lambda)\right] - 4\,v_2\cdot\frac{\omega_2^2+\omega_3^2}{(\omega_3^2-\omega_2^2)^2} + \frac{(\omega_3-\omega_2)^2}{\omega_2\omega_3(\omega_2+\omega_3)^2} + \frac{1}{8}\frac{(\omega_3-\omega_2)}{\omega_2^2\omega_3}\left[(v_2+3)^2 + K(K-2\Lambda)\right] + \frac{1}{8}\frac{(\omega_2+\omega_3)}{\omega_2^2\omega_3}\cdot\left[(v_2-1)^2 + K(K-2\Lambda)\right]$$

$$W_1^{(2)} = -\frac{\varepsilon W_2}{2}[1 + K\Lambda] \qquad W_1^{(3)}(100/020) = -\frac{\varepsilon^2}{4}W_1\left[1 + \sqrt{3}\right] - 24\frac{W_1^3}{\omega_1^2}$$

$$W_2^{(2)} = -\frac{\varepsilon W_1}{2} \qquad W_2^{(3)}(100/020) = -\frac{\varepsilon^2}{8}W_2\left[1 + \sqrt{3}\right] - 24\frac{W_1^2 W_2}{\omega_1^2}$$

$$W_{1,D}^{(100/020)} = \frac{3\,B^2 W_1}{\omega_2\omega_3} - \frac{4\,B^2 W_1}{(\omega_3-\omega_2)^2}$$

$$q_{F2}(100/020) = 16\,B^2 W_1\frac{(\omega_2^2 + \omega_3^2)}{(\omega_3^2 - \omega_2^2)^2} - \frac{\sqrt{2}}{2\omega_2\omega_3}\left[1 - \frac{\omega_3^2 - \omega_2^2}{\omega_2\omega_3}\right]$$

TABLEAU III-4 - Eléments de matrice dans la base e,f des états $^2\Pi$ vibroniques des niveaux $v_1v_2v_3$ / $v_1 \pm 1$ $v_2 \mp 2$ v_3

Δv_1	Δv_2	$\Delta\Lambda$	$\Delta 1$	$\Delta\Sigma$	ΔP		
0	0	0	0	0	0	$E^{0*} + A^*.\Lambda\Sigma + A_D^* \Lambda\Sigma \cdot f_1(J) + B^*.f_1(J) - D^*.[f_1^2(J) + f_2(J) + f_3(J)]$ $+ \Delta B^* \cdot f_1(J)$ $\mp [P_e + 2q^*].f_4(J)$	en 1 = 2 en P = 1/2, 1 = 0
				∓ 1		$- B^*.f_4(J) - \frac{1}{2}\gamma^*.f_4(J) - D^* f_4(J).[f_1(J) + f_1'(J)]$ $\pm q^*.f_4(J).f_4'(J)$	
		∓ 2	± 2			$\frac{1}{2}\varepsilon\omega_2^* [v_2 \mp 1]^{1/2} [v_2 \pm 1 + 2]^{1/2} + (\varepsilon\omega_2)_D.f_1(J)$ $\mp q_e.f_4(J) \mp \frac{1}{2} q_D.f_1(J).f_4(J).f_4'(J)$	
		∓ 2	± 2	∓ 1		$- \frac{1}{2}(\varepsilon\omega_2)_D.f_4(J) [v_2 \pm 1 + 2]^{1/2} [v_2 \mp 1]^{1/2}$ $\pm \frac{1}{2} q_e.f_4(J).f_4'(J)$	
+1	-2					$W_1^* (v_1 + 1)^{1/2} (v_2^2 - 1^2)^{1/2} + W_{1,D}.f_1(J)$ $\mp q_{F1}.f_4(J)$	
+1	-2			∓ 1		$- W_{1,D}.f_4(J)$ $\pm \frac{1}{2} q_{F1}.f_4(J).f_4'(J)$	
1	-2	∓ 2	± 2			$W_2^* (v_1 + 1)^{1/2} (v_2 \mp 1 + 2)^{1/2} (v_2 \mp 1)^{1/2} + W_{2,D}.f_1(J)$ $\mp q_{F2}.f_4(J)$	
1	-2	∓ 2	± 2	∓ 1		$- W_{2,D}.f_4(J)$ $\pm \frac{1}{2} q_{F2}.f_4(J).f_4'(J)$	

$$E^{0*}_{(v_1v_2v_3\ 1)} = E^0_{v_1v_2v_3} + \Delta E^{*(1)} + \tilde{g}.1^2 + C_F + C_{RT} + g_K.K\Lambda + \Delta E^{*(2,3)}$$

$$\varepsilon\omega_2^* = \varepsilon\omega_2 + \varepsilon\omega_2^{(2,3)} + \varepsilon\omega_2^{(3)}$$

$$A^*_{v_1v_2v_3\ 1} = A\left[1 - \frac{g_K}{\omega_2}(v_2 + 1)\right]\left[1 - A^{(2,3)} - A^{(3)}\right] - a_1(v_1 + \tfrac{1}{2}) + a_2'(v_2 + 1) - a_3(v_3 + \tfrac{1}{2})$$

$$A_D^* = A_D + A_D^{vib}$$

$$W_1^* = W_1 + W_1^{(2)} + W_1^{(3)}$$

$$W_2^* = W_2 + W_2^{(2)} + W_2^{(3)}$$

$$B^*_{v_1v_2v_3}(1 = 0) = B + \frac{1}{2}q^* - \tilde{\alpha}^{(2)} - \tilde{\alpha}^{(3)}_{RT,F}(1 = 0) - \alpha_1(v_1 + \tfrac{1}{2}) - \alpha_2^{anh}(v_2 + 1) - \alpha_3^{anh}(v_3 + \tfrac{1}{2})$$

$$D^*_{v_1v_2v_3} = D_{v_1v_2v_3} + D^{vib}$$

$$\Delta B = \tilde{\alpha}^{(3)}(1 = 0) - \tilde{\alpha}^{(3)}(1 = 2)$$

$$\gamma^* = \gamma^e + \gamma_{Cor} \qquad \text{avec } \gamma_{Cor} = 2\alpha^{(3)}(1 = 0)$$

$$q^* = q^e + q^{vib}$$

IV - MATRICE D'INTERACTION EFFECTIVE DES $^2\Pi$ VIBRONIQUES

En regroupant les contributions aux différents ordres de perturbations aux éléments de matrice H_{ii} et H_{ij} suivant leur dépendance en J on obtient les éléments de matrice donnés dans le tableau III-4 dans la base e, f des états vibroniques $^2\Pi$. Les définitions des paramètres effectifs y sont indiquées. L'introduction des paramètres ΔB et γ_{cor} se fait de la façon suivante :

Nous avons vu que les contributions en $J(J+1)$ sur les termes diagonaux pouvaient s'écrire en négligeant le paramètre $\alpha_{cor}^{(3)}$:

$$[B - \alpha_1 (v_1 + \tfrac{1}{2}) - \alpha_2^{anh} (v_2 + 1) - \alpha_3^{anh} (v_3 + \tfrac{1}{2}) + \tfrac{1}{2} q^* - \tilde{\alpha}_{RT,F}^{(3)} (1 = 0)] . f_1(J) \qquad \text{en } 1 = 0$$

$$[B - \alpha_1 (v_1 + \tfrac{1}{2}) - \alpha_2^{anh} (v_2 + 1) - \alpha_3^{anh} (v_3 + \tfrac{1}{2}) + \tfrac{1}{2} q^* - \tilde{\alpha}_{RT,F}^{(3)} (1 = 2)] . f_1(J) \qquad \text{en } 1 = 2$$

ce qui peut s'écrire :

$$\begin{aligned} &[B^*] . f_1 (J) && \text{en } 1 = 0 \\ &[B + \Delta B] . f_1 (J) && \text{en } 1 = 2 \end{aligned}$$

avec $B^* = B - \alpha_1 (v_1 + \frac{1}{2}) - \alpha_2^{anh.} (v_2 + 1) - \alpha_3^{anh.} (v_3 + \frac{1}{2}) + \frac{1}{2} q^* - \tilde{\alpha}_{RT,F}^{(3)} (1 = 0)$

et $\Delta B = \tilde{\alpha}_{RT,F}^{(3)} (1 = 0) - \tilde{\alpha}_{RT,F}^{(3)} (1 = 2)$

Sur les termes non diagonaux en $\Delta\Sigma = \mp 1$ les contributions en $[J(J+1)]^{1/2}$ sont :

$$-\left[B - \alpha_1 (v_1 + \tfrac{1}{2}) - \alpha_2^{anh.} (v_2 + 1) - \alpha_3^{anh.} (v_3 + \tfrac{1}{2}) + \tfrac{1}{2} q^* + \tfrac{1}{2} \gamma e\right] . f_4(J)$$

Si on introduit B^* cette expression peut se mettre sous la forme :

$$-\left[B^* + \tilde{\alpha}_{RT,F}^{(3)} (1 = 0) + \tfrac{1}{2} \gamma e\right] f_4(J) = -\left[B^* + \tfrac{1}{2} \gamma^*\right] . f_4(J)$$

avec $\gamma^* = \gamma e + 2 \tilde{\alpha}_{RT,F}^{(3)} (1 = 0)$

V - CONCLUSION

L'introduction des interactions électroniques et vibroniques par perturbation du second et du troisième ordre nous permet d'évaluer quantitativement les principales contributions.

Cependant la plupart des paramètres ainsi introduits sont fortement corrélés (dépendance en J identique après diagonalisation) et nous ne pouvons espérer les déterminer expérimentalement.

Seuls les paramètres effectifs E^*, B^*, γ^* (ou A_D ainsi que nous le verrons dans le chapitre suivant), q^*, D^*, $\varepsilon\omega_2^*$, W_1^* et W_2^* pourront être déterminés par l'étude d'une seule diade $v_1v_2v_3/v_1 \pm 1, v_2 \mp 2, v_3$.

La comparaison entre les paramètres effectifs déterminés expérimentalement pour plusieurs niveaux $v_1v_2v_3$ pourra permettre, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, la détermination de certains paramètres.

Il reste d'autre part à vérifier la validité du traitement par perturbation des interactions vibroniques.

CHAPITRE IV

EFFET DE LA RESONANCE DE FERMI SUR LA STRUCTURE VIBRONIQUE ET ROTATIONNELLE DES NIVEAUX 100 ET 020 DE L'ETAT $\tilde{X}\ ^2\Pi_g$ DE CO_2^+ — STRUCTURE ROTATIONNELLE DES NIVEAUX VIBRONIQUES $^2\Pi$ D'UNE MOLECULE LINEAIRE DANS UN ETAT ELECTRONIQUE $^2\Pi$

Nous avons vu au Chapitre I que Mrozowski avait suggéré que l'apparition de sous-bandes supplémentaires dans la transition $\tilde{A}$ - $\tilde{X}$ pouvait être due à une résonance de Fermi. Ne tenant pas compte de l'effet Renner il déduisait de cette hypothèse que la fréquence de vibration ν_2 de l'état $\tilde{X}\ ^2\Pi_g$ était $\omega_2 \sim \frac{1}{2}\omega_1 = 600\ cm^{-1}$, et ne pouvait observer aucune bande cohérente avec cette hypothèse.

Nous allons montrer dans ce chapitre que la prise en considération des interactions vibroniques (Renner et Fermi) permet non seulement d'élucider la structure vibronique mais aussi la structure rovibronique du spectre de CO_2^+.

Nous avons traité en détail le cas de la diade 100/020 de l'état $\tilde{X}\ ^2\Pi_g$ pour laquelle les manifestations expérimentales de ces effets sont particulièrement spectaculaires et les données nombreuses et précises.

D'après les considérations du Chapitre II le niveau 020 présente six composantes, un niveau Φ dont la dégénérescence est levée par le couplage spin orbite et deux niveaux $^2\Pi$ que nous désignerons par κ et μ pour le couple supérieur et le couple inférieur respectivement (voir Figure II-8).

Par contre le niveau 100, niveau "unique", se présente comme un $^2\Pi$ d'une molécule diatomique avec deux composantes : $^2\Pi$ 1/2 et $^2\Pi$ 3/2.

L'état $^2\Phi$ ne seront par affectés par la résonance de Fermi (qui couple les états pour lesquels $\Delta K = 0$); nous ne considérerons donc que les états $^2\Pi$.

Chacun de ces états est en fait doublement dégénéré, la rotation lève cette dégénérescence entre les fonctions Ψ_e et Ψ_f d'un même état ainsi que nous l'avons vu au chapitre précédent.

Nous considérerons donc l'ensemble des fonctions d'onde dans la base $|v_1 v_2 v_3\rangle|\Lambda\ l\ \Sigma\ J\ P\rangle$:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[|100\rangle|1,0,\tfrac{1}{2},J,\tfrac{3}{2}\rangle \mp |100\rangle|-1,0,-\tfrac{1}{2},J,-\tfrac{3}{2}\rangle\right] \qquad 100\ {}^2\Pi\ 3/2$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[|100\rangle|1,0,-\tfrac{1}{2},J,\tfrac{1}{2}\rangle \mp |100\rangle|-1,0,\tfrac{1}{2},J,-\tfrac{1}{2}\rangle\right] \qquad 100\ {}^2\Pi\ 1/2$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[|020\rangle|1,0,\tfrac{1}{2},J,\tfrac{3}{2}\rangle \mp |020\rangle|-1,0,-\tfrac{1}{2},J,-\tfrac{3}{2}\rangle\right] \qquad 020\ {}^2\Pi\ 3/2$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[|020\rangle|-1,2,\tfrac{1}{2},J,\tfrac{3}{2}\rangle \mp |020\rangle|1,-2,-\tfrac{1}{2},J,-\tfrac{3}{2}\rangle\right] \qquad 020\ {}^2\Pi\ 3/2$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[|020\rangle|1,0,-\tfrac{1}{2},J,\tfrac{1}{2}\rangle \mp |020\rangle|-1,0,\tfrac{1}{2},J,-\tfrac{1}{2}\rangle\right] \qquad 020\ {}^2\Pi\ 1/2$$

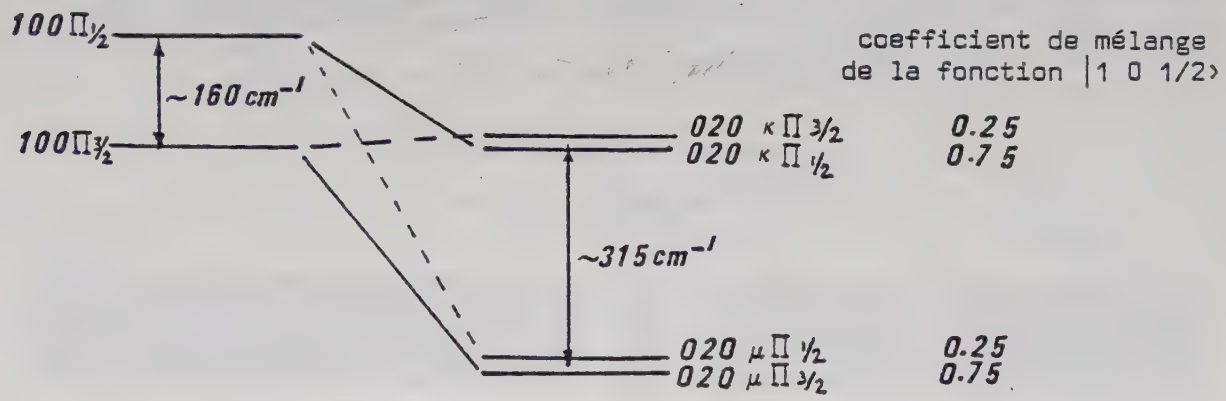
$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[|020\rangle|-1,2,-\tfrac{1}{2},J,\tfrac{1}{2}\rangle \mp |020\rangle|1,-2,\tfrac{1}{2},J,-\tfrac{1}{2}\rangle\right] \qquad 020\ {}^2\Pi\ 1/2$$

I - EFFET DE LA RESONANCE DE FERMI SUR LA STRUCTURE VIBRONIQUE DES NIVEAUX 100/020 DE $\tilde{X}\ {}^2\Pi_g$

Les paramètres ω_2 et $\varepsilon\omega_2$ ayant été précédemment évalués (voir Chapitre I), nous avons repris l'analyse vibrationnelle de Mrozowski (1942) de l'état $\tilde{X}\ {}^2\Pi_g$ en tenant compte de la levée de dégénérescence des niveaux vibroniques 0 v_2 0 par l'effet Renner.

Les bandes 000 - 100 (a et b) de Mrozowski sont maintenant identifiées comme étant les bandes 000 - (100/020 κ)3/2 (les niveaux 100 3/2 et 020 κ 3/2 étant encore indiscernés). Nous avons cherché à attribuer les bandes v'00/020 μ qui du fait du mélange entre toutes les composantes Π des niveaux 100/020 peuvent emprunter de l'intensité aux bandes v'00 - 100 :

En effet la figure ci-dessous schématise les positions approximatives des différents niveaux 100/020 calculées en utilisant pour les niveaux 020 les formules analytiques données au Chapitre II § IV-3-d. La participation de la fonction d'onde |10 1/2⟩ aux fonctions d'onde décrivant les états ${}^2\Pi\kappa$ 1/2, ${}^2\Pi\kappa$ 3/2, ${}^2\Pi\mu$ 1/2 et ${}^2\Pi\mu$ 3/2 (voir Chapitre II § IV-3-d) est indiquée pour chacun des niveaux 020 :



En ne tenant compte que de l'interaction de Fermi en $\Delta l = 0$ nettement plus importante, on voit que le niveau 020 Π 3/2 pour lequel l'écart énergétique est le plus favorable (relevés en pointillés — —) est celui pour lequel la contribution de la fonction d'onde en l = 0 est la plus faible ; le niveau 020μ 1/2 devrait être celui pour lequel l'interaction est la plus faible.

De plus on sait qu'il existe aussi une résonance de Fermi dans l'état $\tilde{A}$; l'intensité des bandes v'00 - 100/020 dépend aussi de cette interaction ce qui explique que l'intensité des bandes analogues dépende de v'.

La plupart de ces bandes sont difficiles à identifier, d'une part parce que la position des niveaux concernés est perturbée, d'autre part parce qu'elles sont très faibles et parfois largement recouvertes par des bandes plus intenses. L'analyse vibronique menée sur les deux isotopes $^{12}CO_2^+$ et $^{13}CO_2^+$ et l'analyse rotationnelle des bandes de $^{12}CO_2^+$ a permis de s'assurer de leur identification.

Le modèle d'interaction vibronique décrit au chapitre précédent a alors permis de déterminer les paramètres vibroniques décrivant l'ensemble de ces niveaux et de discerner le niveau 100 $^2\Pi$ 3/2 du niveau 020 κ $^2\Pi$ 3/2. Nous vérifions ainsi que les niveaux 020 κ $^2\Pi$ sont ici des niveaux "inversés" alors que les niveaux 020μ $^2\Pi$ ne le sont pas, comme le prévoyait la théorie. Les résultats de cette analyse vibronique sont rassemblés dans l'article présenté ci-dessous.

THE EMISSION SPECTRUM OF THE CO_2^+ ION : FERMI RESONANCE BETWEEN THE 100 AND 020 LEVELS OF THE $\tilde{X}^2\Pi_g$ GROUND STATE OF $^{12}CO_2^+$ AND $^{13}CO_2^+$ IONS

by Claudine LARCHER, Dolorès GAUYACQ and Joëlle ROSTAS

Laboratoire de Photophysique Moléculaire du C.N.R.S. (*)
Université de Paris-Sud, Bâtiment 213 - 91405 - Orsay

(Manuscrit reçu le 28.3.80)
(accepté le 21.4.80)

ABSTRACT

Several sets of $v'00\ \tilde{A}^2\Pi_u$ - 100/020 $\tilde{X}^2\Pi_g$ bands have been identified in the $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ band system of $^{12}CO_2^+$ and $^{13}CO_2^+$ ions. The relative position of the six $^2\Pi_g$ components of the 100 and 020 levels of the ground state has been determined and vibronic parameters, W_1, W_2, $\epsilon\omega_2$, ν_1 and $2\nu_2$ have been derived for this state.

RESUME

Nous avons identifié de nombreuses bandes correspondant à des transitions $v'00\ \tilde{A}^2\Pi_u$ - 100/020 $\tilde{X}^2\Pi_g$ dans le système $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ du spectre d'émission des ions $^{12}CO_2^+$ et $^{13}CO_2^+$. La détermination de la position relative des six composantes des niveaux vibroniques 100 et 020 de l'état fondamental, en interaction de Fermi, nous a permis d'évaluer les paramètres vibroniques W_1, W_2, $\epsilon\omega_2$, ν_1 et $2\nu_2$ de cet état.

Introduction

The interaction between electronic and nuclear motions in triatomic molecules are of considerable interest and has been the subject of numerous experimental and theoretical studies [1,2]. In particular, there has been recently extensive study of the vibronic levels arising from the excitation of one quantum of the bending mode in the $^2\Pi$ ground state of the linear molecules NCO [3], N_2O^+ [4] and CO_2^+ [5,6]. Comparatively, the data are still scarce for the next sets of vibronic levels ($\nu_2 > 1$), except for C_3 [7] and BO_2 [8,9]. The complex emission spectrum of CO_2^+ which extends from 2800 to 5000 Å and consists of several hundred vibronic bands, obviously contains a lot of information about vibronic structure of the three lavest electronic states of CO_2^+. In two previous papers [5,6] we have presented the analysis of the $\tilde{B}$-$\tilde{X}$ and $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ vibronic bands 010-010 and the derivation of the vibronic parameters, namely the bending frequency of the $\tilde{B}$, $\tilde{A}$ and $\tilde{X}$ states (ω_2 = 573, 460, 513 cm^{-1} respectively) and the Renner parameter for the $\tilde{A}$ and $\tilde{X}$ states ($\epsilon = -0.094$ and -0.188 respectively). In the present paper, we are concerned with the assignment of bands in the $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ system which involve the 020 levels interacting with the 100 levels through Fermi resonance in the lower state and the determination of the Fermi parameters (W_1 and W_2).

Experimental

Commercial $^{12}CO_2$ (purity > 99.998 %) and $^{13}CO_2^+$ (isotopic purity 97 %) were used without further purification. The medium resolution spectra were observed in Orsay using i) a controlled electron bombardment source (10) in the case of the usual species, ii) a low pressure discharge to which was applied a magnetic field crossed with the electric field in the case of $^{13}CO_2^+$ (11). The spectra were photographed on Kodak 103a0 plates using the first order of a 1200 lines/mm grating in a 3.4 meter Jarrell-Ash spectrograph. The exposure times were about 1 hour with the electron excitation source and 15 mn using the low pressure discharge. The high resolution spectra of $^{12}CO_2^+$ were photographed at University College, London, England, as described previously [5]. A resolving power of 500 000 was attained in some regions of the spectrum. Calibration was provided by an Iron arc for the lower resolution spectra and by an Iron-Neon hollow cathode for the high resolution spectra. The plates were measured on a photoelectric comparator; the standard wavelengths were obtained from Crosswhite's tables. The relative accuracy of band

(*) Laboratoire associé à l'Université de Paris-Sud.

head measurements is of 1 to 2 cm^{-1} in the low resolution spectrum and estimated to be about ± 0.02 cm^{-1} for the unblended lines of the high resolution spectrum.

Description of the spectrum

At low resolution, the $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ band system displays a series of sequence bands, corresponding to $\Delta v_1 = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots$ Each sequence is expected to consist mainly of double headed bands of interval

$$\Delta\nu = |A' - A''| = 65\ cm^{-1}$$

analogous to the 000-000 band. However, as was first pointed out by Mrozowski (12), large variation of the doublet splitting ($30 < \Delta\nu < 90\ cm^{-1}$) is observed. In particular the 000-100 band of the $^{12}CO_2^+$ spectrum shows three strong heads at 3662.52, 3668.78 and 3674.44 Å separated respectively by 46.5 cm^{-1} and 42.0 cm^{-1}. Mrozowski suggested that this anomalous splitting was due to Fermi resonance, but, ignoring the Renner-Teller effect, was unable to give reasonable assignment of bands involving ν_2, although he rotationally analyzed many of them. Close inspection of the $^{12}CO_2^+$ and $^{13}CO_2^+$ spectra revealed the same

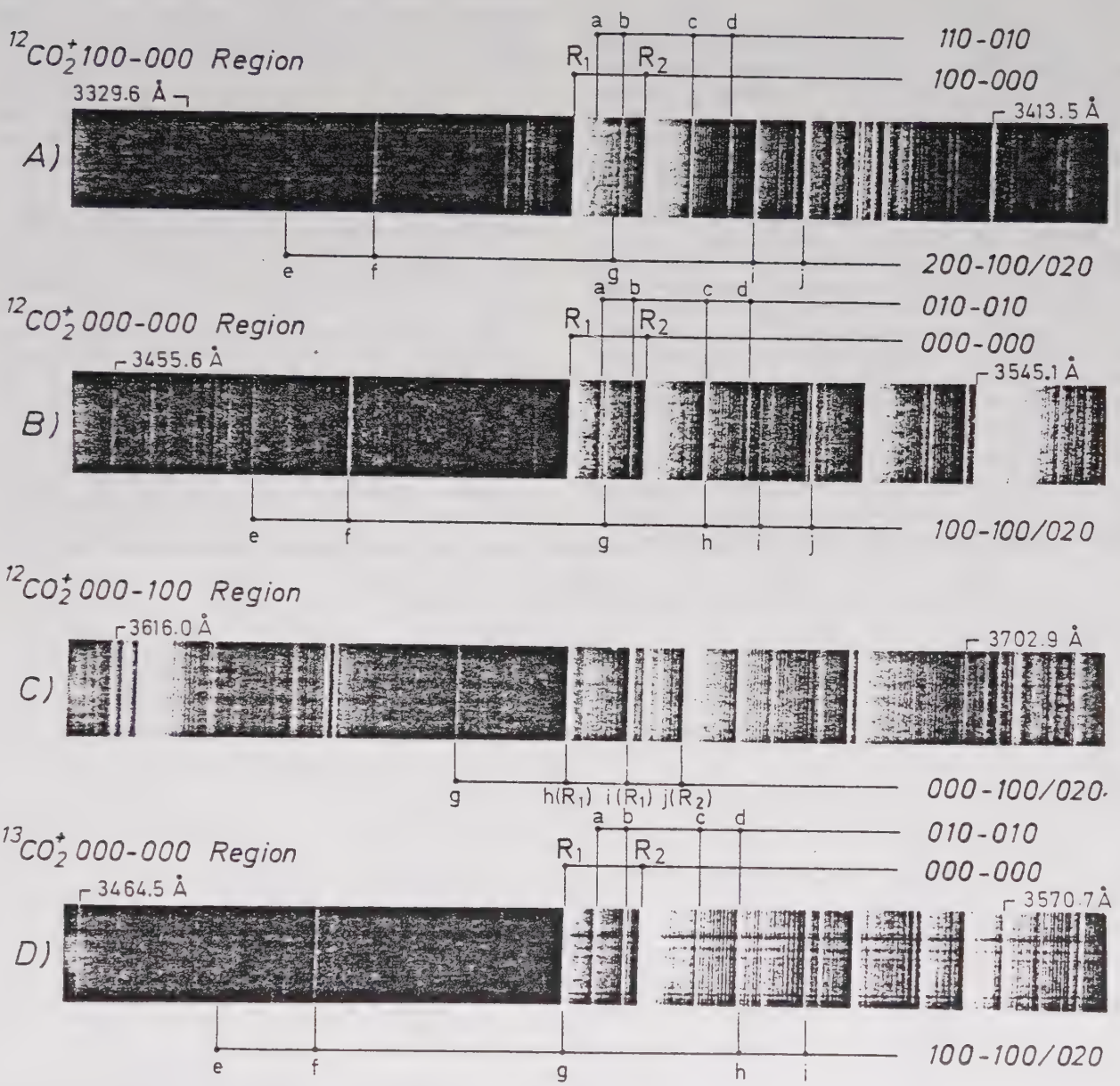


Fig. 1. – $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ system vibronic band heads of the CO_2^+ emission spectrum.

A) Region of the $\tilde{A}\ 100\,^2\Pi_u - \tilde{X}\ 000\,^2\Pi_g$ band of $^{12}CO_2^+$

B) " " $\tilde{A}\ 000\,^2\Pi_u - \tilde{X}\ 000\,^2\Pi_g$ " " "

C) " " $\tilde{A}\ 000\,^2\Pi_u - \tilde{X}\ 100\,^2\Pi_g$ " " "

D) " " $\tilde{A}\ 000\,^2\Pi_u - \tilde{X}\ 000\,^2\Pi_g$ " " $^{13}CO_2^+$

a) $^2\Sigma_g^{(+)} - {}^2\Sigma_u^{(+)}$, b) $^2\Delta_{g5/2} - {}^2\Delta_{u5/2}$, c) $^2\Delta_{g3/2} - {}^2\Delta_{u3/2}$, d) $^2\Sigma_g^{(-)} - {}^2\Sigma_u^{(-)}$, e) $^2\Pi_{u3/2} - \mu\,^2\Pi_{g3/2}$, f) $^2\Pi_{u1/2} - \mu\,^2\Pi_{g1/2}$

g) $^2\Pi_{u1/2} - \kappa\,^2\Pi_{g1/2}$, h) $^2\Pi_{u3/2} - {}^2\Pi_{g3/2}$, i) $^2\Pi_{u3/2} - \kappa\,^2\Pi_{g3/2}$, j) $^2\Pi_{u1/2} - {}^2\Pi_{g1/2}$.

structure in other sequences and other members of the $v'00 - 100/020$ set of bands. Figure 1 shows four of these sequences, namely the $\Delta v_1 = +1$, $\Delta v_1 = 0$ and $\Delta v_1 = -1$ regions of the CO_2^+ spectrum and the $\Delta v_1 = 0$ region of the $^{13}CO_2^+$. It can be seen on this picture that several $v'00 - 100/020$ bands (*e f g h i j*) are weak and/or overlapped either by the $v'10$-010 Renner-Teller bands (*a b c d*) or by the strong R_1 and R_2 heads of the main band progression.

Analysis

Figure 1 shows that the relative position and intensity of the various types of band vary from one sequence to the other so that it is often necessary to have further experimental evidence in order to distinguish between $v'10$-010 and $v'00$-100/020 subbands. On the high resolution spectra, overlapping of the bands complicates the rotational structure and assignment has to be done line by line. However the rotational analysis of the $v'00$-100/020 was greatly facilitated by knowledge of accurate combination differences, $\Delta_2 F$, for the upper levels $v'00$ derived from the $v'00$-000 band analysis. It turned out that many of the Fermi bands had been already analyzed either by Mrozowski [12] or by Foster [13], but uncorrectly for several of them. We corrected the misassignments and analysed some new bands (table I) in order to get a consistent set of combination differences for the six components of the $\tilde{X}^2\Pi_g$ 100/020 levels, namely the $100\,^2\Pi_{1/2}$, $100\,^2\Pi_{3/2}$, $020\,\kappa\,^2\Pi_{3/2}$, $020\,\kappa^2\Pi_{1/2}$, $020\,\mu^2\Pi_{1/2}$ and $020\,\mu^2\Pi_{3/2}$ (fig. 2). The R head wavenumbers of the 14 rotationally analysed bands are given in Table I together with those of analogous bands assigned to $^{12}CO_2^+$ and to $^{13}CO_2^+$ which have not been rotationally analysed.

Most of the $v'00$-100/020 bands show anomalous rotational structure (anomalous B and D values and K-type doubling) and therefore could not be fitted to a simple $^2\Pi$ energy matrix. Interpretation of these anomalies needs further investigation on the model that we will discuss elsewhere [14]. Since in this work our aim was to understand the anharmonic coupling between ν_1 and ν_2 and derive the related parameters, we used only the $v'00$-100/020 subband head measurements. The relative position of the six $100/020\,^2\Pi_g$ experimental levels with respect to the $\tilde{X}\,^2\Pi_g(000)$ effective origin have been determined from differences of the appropriate heads. They are given in Table II. These energies can be assimilated to the term values of the non-rotating molecule, since we know from the main progression bands that differences between band origins are in most cases very close (within 1 cm^{-1}) to the differences between the corresponding band heads. They have been used to determine the vibronic parameters characteristic of the interaction between the symmetric stretching and the bending modes in the ground state, by comparison with the eigenvalues of the energy matrix given in Table III. For convenience this matrix was set up in the uncoupled basis of zero order wavefunctions $|v_1, v_2, v_3, \Lambda\ell\Sigma, JP>$. It involves contributions from Renner effect, spin-orbit coupling, Fermi resonance and spin uncoupling as given by Hougen [15,16] but no rotational distortion and K-type doubling which are superfluous in the present investigation. Actually, since we were dealing with $J = 0$ data, we set $B = 0$ in the matrix. All the other contributions are J-independent; they involve 8 parameters, namely the effective origins E_{100}, E_{02^00} and E_{02^20}, the effective spin orbit para-

TABLE I

R head wavenumbers (in cm^{-1}) of the observed $v'00$-100/020 ($v' = 0, 1, 2, 3$) bands of $^{12}CO_2^+$ and $^{13}CO_2^+$

	P = 3/2			P = 1/2		
v'00 \ 100/020	100	020 κ	020 μ	100	020 κ	020 μ
0	27295.79 [a] *249.9*	27249.29 [b] *293.5*	– *27605.5*	27207.24 [a] *194.5*	27380.59 [d] *397.3*	– *27683.7*
1	28422.58 [a] *374.3*	28375.89 [d] –	28724.50 [c] *730.3*	28333.01 [a] *318.1*	28506.58 [d] –	28807.12 [d] *813.5*
2	– *29494.9*	29498.51 [a] –	29846.97 [c] *849.9*	29453.68 [a] *436.4*	– –	29927.93 [d] *933.5*
3	30666.2 *609.0*	30618.40 [a] –	30968.6 *964.4*	30569.55 [a] *550.6*	30744.8 –	31046.1 *044.9*

Note – The 000-000 band head (wavenumbers) are 28536.86 *520.13* cm^{-1} and 28472.80 *456.04* cm^{-1} for P = 3/2 and P = 1/2 respectively.

The rotational analysis has been carried out for
bands a – by Mrozowski
bands b – by Mrozowski and modified in the present work
bands c – by Foster " " " " "
bands d – in the present work.
The other (bands) are not rotationally analyzed.
The $^{13}CO_2^+$ subbands (italic wavenumbers) have been observed and assigned for the first time in the present work.

TABLE II

$\tilde{X}^2\Pi_g$ 100/020 *level positions relative to the* $\tilde{X}^2\Pi_g$ 000 *origin (in* cm^{-1})

$\tilde{X}^2\Pi_g$ levels	$^{12}CO_2^+$			$^{13}CO_2^+$		
	obs	calc [a]	zero order [b]	obs	calc [a]	zero order [b]
100 $^2\Pi_{g3/2}$	1161.06	1161.47	1174.01	1191.4	1193.5	1173.3
020 $\kappa^2\Pi_{g3/2}$	1207.61	1208.11	1190.10	1146.7	1143.5	1158.3
020 $\mu^2\Pi_{g3/2}$	859.06	859.66	865.12	835.8	835.6	841.1
100 $^2\Pi_{g1/2}$	1345.60	1345.14	1333.90	1343.1	1343.4	1333.2
020 $\kappa^2\Pi_{g1/2}$	1172.13	1171.75	1181.65	1138.6	1139.4	1148.3
020 $\mu^2\Pi_{g1/2}$	871.41	870.81	872.14	849.2	848.4	849.7

a - calculated using the matrix of table 3 with the parameters of table 4.
b - as (a) but with $W_1 = W_2 = 0$

TABLE III

Effective energy matrix for the 100 and 020 levels

$\lvert v_1v_2v_3, \Lambda\Sigma, JP\rangle$	$\lvert 100, 10\ -\frac{1}{2}, J\frac{1}{2}\rangle$	$\lvert 100, 10\ \frac{1}{2}, J\frac{3}{2}\rangle$	$\lvert 020, 10\ -\frac{1}{2}, J\frac{1}{2}\rangle$	$\lvert 020, 10\ \frac{1}{2}, J\frac{3}{2}\rangle$	$\lvert 020, -12\ -\frac{1}{2}, J\frac{1}{2}\rangle$	$\lvert 020, -12\ \frac{1}{2}, J\frac{3}{2}\rangle$
$\lvert 100, 10\ -\frac{1}{2}, J\frac{1}{2}\rangle$	$E_{100} - \frac{1}{2}A_{100} + Bx^2$	$-B\sqrt{x^2-1}$	$2F_1$		$2\sqrt{2}F_2$	
$\lvert 100, 10\ \frac{1}{2}, J\frac{3}{2}\rangle$		$E_{100} + \frac{1}{2}A_{100} + Bx^2$		$2F_1$		$2\sqrt{2}F_2$
$\lvert 020, 10\ -\frac{1}{2}, J\frac{1}{2}\rangle$			$E_{02^00} - \frac{1}{2}A_{02^00} + Bx^2$	$-B\sqrt{x^2-1}$	$\sqrt{2}(\varepsilon\omega_2)_{020}$	
$\lvert 020, 10\ \frac{1}{2}, J\frac{3}{2}\rangle$				$E_{02^00} + \frac{1}{2}A_{02^00} + Bx^2$		$\sqrt{2}(\varepsilon\omega_2)_{020}$
$\lvert 020, -12\ -\frac{1}{2}, J\frac{1}{2}\rangle$					$E_{02^20} + \frac{1}{2}A_{02^20} + Bx^2$	$-B\sqrt{x^2-1}$
$\lvert 020, -12\ \frac{1}{2}, J\frac{3}{2}\rangle$						$E_{02^20} - \frac{1}{2}A_{02^20} + Bx^2$

Note : $x = J + \frac{1}{2}$

All the parameters are effective (see text)
E : vibronic origins
A : spin-orbic constants
$\varepsilon\omega_2$: Renner-Teller parameter
F_1, F_2 : Fermi parameters
B : rotational constant

TABLE IV

Parameters derived from the term values set out in table II (in cm^{-1}) [a]

	E^o_{100}	$E^o_{02^0 0}$	$E^o_{02^2 0}$	W_1	W_2	$(\epsilon\omega_2)_{020}$
$^{12}CO_2^+$	1254.0 ± 2.1	1019.4 ± 3.1	1035.1 ± 2.2	23.6 ± 1.4	− 2.2 ± 1.4	− 97.4 ± 0.6
$^{13}CO_2^+$	1253.3 ± 2.5	990.2 ± 4.7	1008.5 ± 5.4	24.3 [b]	− 2.3 [b]	− 93.5 ± 1.6

a The spin-orbit constants were held constant in the least squares to the following values :
$A_{100} = A_{000} = -159.9\ cm^{-1}$
$A_{02^0 0} = -156.0\ cm^{-1}$
$A_{02^2 0} = -157.5\ cm^{-1}$

b Values derived from isotopic relations and held constant in the least squares.

meters A_{100} and A_{020}, the effective Renner parameter $(\epsilon\omega_2)_{020}$, and two effective Fermi parameters

$$F_1 = W_1 - \epsilon W_2 \quad \text{and} \quad F_2 = W_2 - \frac{\epsilon}{2} W_1$$

where W_1 and W_2 are the parameters defined by Hougen [16]. The 8 parameters cannot be derived from the available six experimental data. We therefore fixed the spin-orbit constants to their values estimated from previous work [5,6] assuming their v_1-dependence negligible (that is $A_{100} \simeq A_{000}$) and v_2-dependence given by $\alpha_2 = A_{000} - A_{010}$.

The parameters resulting from the fit are given in Table IV, where the Fermi parameters W_1 and W_2 have been derived from F_1 and F_2 using $\epsilon = -0.188$ [6]. In a first approximation, considering the expressions of $E_{02^0 0}$ and $E_{02^2 0}$ given below (equations 1) it is reasonable to consider that $2\nu_2 \simeq \frac{1}{2}(E_{02^0 0} + E_{02^2 0})$. Because of the large uncertainties ($\sim 2\ cm^{-1}$) on the $^{13}CO_2^+$ data, we had to fix more parameters in the least squares fit in order to get consistent results. We set W_1 and W_2 at their values derived from isotopic relations (1). The term values calculated with the best set of parameters agree with the observed data within the experimental uncertainty as shown in Table II.

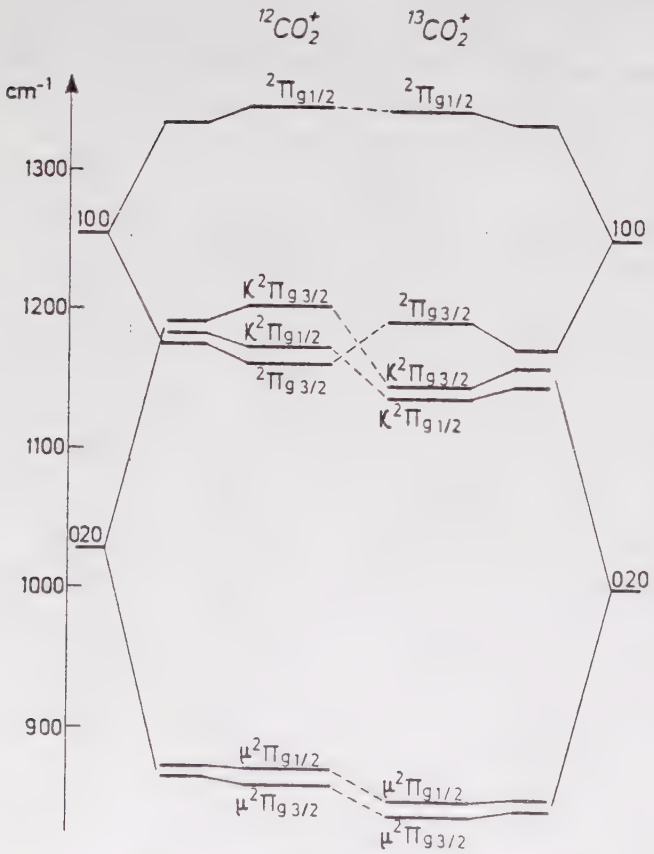


Fig. 2. — Energy level diagram of the 100 and 020 levels of Π_g symmetry for the $\tilde{X}^2\Pi_g$ state of $^{12}CO_2^+$ and $^{13}CO_2^+$. At the center of the figure are the observed levels, whereas the left and right show the energies of the levels calculated without the Fermi resonance for $^{12}CO_2^+$ and $^{13}CO_2^+$ respectively.

Discussion

The matrix given in Table III involves effective parameters which contain anharmonic and vibronic contributions. The form and the number of these contributions depend mainly on the refinement of the model used to describe the Renner-Teller interaction. Brown [18] has shown that a vibronic contribution of the form $g_K K\Lambda$ should be added to the vibronic effective Hamiltonian. Furthermore, in a recent work [19] it has been pointed out that in addition to the x_{ij} and g_{22} terms, an off-diagonal anharmonic term should be included (g'_{22} term). If we take into account these

(1) From Hougen [16] definition of W_1 and W_2, we have

$$\frac{W_1(^{13}CO_2^+)}{W_1(^{12}CO_2^+)} = \frac{W_2(^{13}CO_2^+)}{W_2(^{12}CO_2^+)} = \sqrt{\frac{\omega_1(^{12}CO_2^+)}{\omega_1(^{13}CO_2^+)}\,\frac{\omega_2(^{12}CO_2^+)}{\omega_2(^{13}CO_2^+)}} = \frac{1}{\rho_2}$$

Where here ω refers to *equilibrium* vibrational constant ($\omega = \omega_e$) and ρ is the ratio of the appropriate reduced masses.
This isotopic relation is however not fulfilled by the $^{12}CO_2$ and $^{13}CO_2$ isotopic species according to results of Chédin [17].

corrections, the effective parameters have the following form:

$$E^0_{100} = G^0_{100} = \omega_1 + 2x_{11} + x_{12} + \frac{1}{2}x_{13}$$

$$E^0_{02^0_0} = G^0_{020} - \frac{1}{2}\epsilon^2\omega_2 + 12\,g_{22} - 18\,\epsilon g'_{22} \qquad (1)$$

$$E^0_{02^2_0} = G^0_{020} + \frac{1}{4}\epsilon^2\,\omega_2 + 10\,g_{22} - 3\,\epsilon g'_{22} - 2g_K$$

Where the $G^0_{v_1v_2v_3}$ are the vibronic term values referred to the effective $\tilde{X}^2\Pi_g$ origin G_{000}.

$$A_{100} = [A^{SO} - \alpha_1 v_1]\left[1 - \frac{g_K}{\omega_2}\right]\left[1 - \frac{\epsilon^2}{4} - 3\,\frac{\epsilon g'_{22}}{\omega_2}\right]$$

$$A_{02\ell_0} = A^{SO}\left[1 - \frac{3g_K}{\omega_2}\right]$$

$$\left[1 - \frac{\epsilon^2}{8}(5 \pm 1) - \frac{3}{2}\,\frac{\epsilon g'_{22}}{\omega_2}(8 + 3(1 \pm 1))\right]$$

the ± signs refer to $\ell = 0$ and $\ell = 2$ respectively,

$$(\epsilon\omega_2)_{020} = \epsilon\omega_2 + 6\,(g'_{22} - \epsilon g_{22})$$

Our present experimental data are too few to evaluate all these parameters. We can however draw some qualitative conclusions on the ground state structure from the effective parameters: the frequency of ν_1 is about 1255 cm^{-1} (instead of 1280 cm^{-1} given in the literature), the frequency of $2\nu_2$ is about 1027 cm^{-1} in good agreement with the value $\omega_2 = 513\ cm^{-1}$ derived in a previous work (6); comparison of

$(\epsilon\omega_2)_{010} = -96.8\ cm^{-1}$ (6) and $(\epsilon\omega_2)_{020} \simeq -97.4\ cm^{-1}$

shows that the ν_2-dependence of $\epsilon\omega_2$ is small. Finally, the main result of the present work is the determination of the interaction between the two symmetric modes of CO_2^+ in the ground state. The magnitude of the Fermi parameter $W_1 = 23.7\ cm^{-1}$ is very close to the corresponding quantity of $W = 25.89\ cm^{-1}$ derived by Chédin (17) for CO_2 and comparable to $W_1 = 31\ cm^{-1}$ for BO_2 (9). The W_2 parameter introduced by Hougen is small, as in BO_2, but seems negative whereas it is positive for BO_2 (9). The small value of W_2 shows that the major contribution to Fermi resonance in the degenerate ground state of $^{12}CO_2^+$ arises from the same effect as in the non degenerate ground state of CO_2. The energy level diagram given in Figure 2, illustrates how the Fermi resonance perturbs the spin-orbit splitting differently in $^{12}CO_2^+$ and $^{13}CO_2^+$ and explains that it affects predominantly the 020 κ $^2\Pi_{g1/2}$, 020$\kappa^2\Pi_{g3/2}$ and 100 $^2\Pi_{g3/2}$ which happen to be very close to each other in $^{12}CO_2^+$ as in $^{13}CO_2^+$.

Having determined the parameters $\epsilon\omega_2$, W_1 and W_2 which govern predominantly the vibronic structure of the $\tilde{X}^2\Pi_g$ state, and using the Renner-Teller parameter of the $\tilde{A}$ state determined previously (6), we can go further in the vibronic analysis of the $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ system of CO_2^+. The global analysis that we are presently carrying out will provide the Fermi parameters for the $\tilde{A}$ state and hopefully all the relevant anharmonic parameters of the $\tilde{A}$ and $\tilde{X}$ states. This work will be presented separately (20). As mentioned previously, the Fermi bands involving the κ020 and 100 $\tilde{X}^2\Pi_g$ levels show an anomalous rotational structure. In a further development of this work (14) an effective Hamiltonian including rotational distortion, K-type doubling and Coriolis interaction will be set up in order to interpret the rotational structure of the 100/020 $^2\Pi_g$ levels of the ground state. This will also provide more accurate vibronic parameters and more insight into the dependence upon v of the spin-orbit and Renner-Teller parameters.

Acknowledgements

We wish to thank R.B. Foster, J.H. Callomon for providing us with his preliminary analysis of some CO_2^+ bands. We are indebted to Daniel Cossart who photographed the $^{13}CO_2^+$ species spectra. We also wish to thank J.T. Hougen for his interest and help and S. Leach for many stimulating discussions.

References

(1) **Ch. Jungen and A.J. Merer.** — *Molecular Spectroscopy:* Modern Research (K. Narahari Rao, Ed.) vol. II, chap. 3, Academic Press, New York 1976.
(2) **G. Duxbury.** — *Molecular Spectroscopy, Specialist Periodical Report,* 1975, **3**, 497, *Chemical Society.*
(3) **P.S.H. Bolman, J.M. Brown, A. Carrington, I. Kopp and D.A. Ramsay.** — *Proc. Roy. Soc.* 1975, A343, 17.
(4) **J.H. Callomon and F. Creutzberg.** — *Phil. Trans. Roy. Soc.,* 1974, 277A, 157.
(5) **D. Gauyacq, M. Horani, S. Leach and J. Rostas.** — *Can. J. Phys.,* 1975, **53**, 2040.
(6) **D. Gauyacq, C. Larcher and J. Rostas.** — *Can. J. Phys.,* 1979, **57**, 1634.
(7) **Ch. Jungen and A.J. Merer.** — *Molec. Phys.,* 1980, **40**, 95.
(8) **D.K. Russell, M. Kroll and R.A. Beaudet.** — *J. Chem. Phys.,* 1977, **66**, 1999.
(9) **R.N. Dixon, D. Field and M. Noble.** — *Chem. Phys. Lett.,* 1977, **50**, 1.
(10) **M. Horani and S. Leach.** — *J. Chim. Phys.,* 1961, **58**, 825.
(11) **D. Cossart.** — *J. Chim. Phys.,* 1979, **76**, 1046.
(12) **S. Mrozowski** — *Phys. Rev.,* 1941, **60**, 730; *Phys. Rev.,* 1942, **62**, 270; *Phys. Rev.* 1947, **72**, 682.
(13) **R.B. Foster** — Private communication.
(14) **C. Larcher, D. Gauyacq and J. Rostas** — to be published.
(15) **J.T. Hougen.** — *J. Chem. Phys.,* 1962, **36**, 519.
(16) **J.T. Hougen.** — *J. Chem. Phys.,* 1962, **37**, 403.
(17) **A. Chedin.** — *J. Mol. Spect.* 1979, **76**, 430.
(18) **J.M. Brown** — *J. Mol. Spect.,* 1977, **68**, 412.
(19) **D. Gauyacq and Ch. Jungen.** — *Mol. Phys.,* 1980.
(20) **C. Larcher, D. Gauyacq and J. Rostas** — to be published.

II - EFFET DE LA RESONANCE DE FERMI SUR LA STRUCTURE ROTATIONNELLE DES NIVEAUX 100/020 de $\tilde{X}\ ^2\Pi_g$

II-1 - Analyse rotationnelle

— Les bandes v'00 - 100 1/2 avaient été attribuées et analysées par Mrozowski. Celles pour lesquelles v' = 2, 1, 0 sont reportées dans les Tables A-1, A-4 et A-7 de l'appendice A.

— Les bandes v'00 - 100 3/2 et v'00 - 020 κ 3/2 que Mrozowski avait identifiées comme aboutissant aux composantes v" = 1a et v" = 1b avaient également été analysées. Nous en avons prolongé certaines. Elles sont reportées dans l'Annexe A.

Table A-2	bande 200-020 κ 3/2	(λ = 3389 Å)
Table A-5	bande 100-020 κ 3/2	(λ = 3523 Å)
Table A-8	bande 000-020 κ 3/2	(λ = 3669 Å
Table A-4	bande 100-100 3/2	(λ = 3517 Å)
Table A-7	bande 000-100 3/2	(λ = 3663 Å)

La bande 200-100 3/2 n'a pas pu être identifiée.

— Les bandes v'00-020 κ 1/2 avec v' = 0,1 avaient déjà été analysées par Mrozowski qui n'avait pu les identifier. Ses attributions rotationnelles nous ont servi de base mais nous avons dû faire quelques modifications en tenant compte de l'état supérieur dont la structure de rotation était bien connue par l'analyse des bandes v'00-000 par exemple. Elles ont également été prolongées.

Ces bandes sont reportées :

Table A-5	bande 100-020 κ 1/2	(λ = 3507 Å)
Table A-8	bande 000-020 κ 1/2	(λ = 3651 Å)

La bande 200-020 κ 1/2 n'a pu être identifiée.

— Forster (University College, Londres) avait pensé que les bandes situées à λ = 3471 Å, 3481 Å, 3341 Å et 3350 Å pouvaient être attribuées à $v'10\ ^2\Sigma - v''10\ ^2\Sigma$

mais l'analyse de rotation lui avait fait conclure qu'il s'agissait de bandes $^2\Pi - {}^2\Pi$ qu'il n'avait pas su attribuer. Un remaniement important de l'analyse de rotation nous a permis de montrer qu'il s'agissait des bandes 100-020 μ 1/2, 100-020 μ 3/2, 200-020 μ 1/2 et 200-020 μ 3/2. Leur analyse est reportée dans les tables A-3 et A-6.

Le critère de base de ces analyses était l'excellent accord des différences de combinaison $\Delta_2F'(J) = F'(J + 1) - F'(J - 1)$ avec les Δ_2F' des autres bandes issues des niveaux 000, 100 et 200 de l'état $\tilde{A}$.

On a pu ainsi obtenir à partir de plusieurs bandes des différences $\Delta_2F''(J) = F''(J + 1) - F''(J - 1)$ en très bon accord. La valeur moyenne de ces Δ_2F'' est donnée dans la table A-10.

II-2 - *Traitement par un modèle de "type diatomique"*

Mrozowski avait déjà mis en évidence, sur les bandes mettant en jeu les niveaux 1a et 1b, des perturbations se traduisant par des constantes de rotation et des paramètres de dédoublement Λ "anormaux".

Nous avons tenté de déterminer les paramètres effectifs de chacun des sous-niveaux 100/020 en lissant par moindres-carrés les raies de rotation à l'aide d'un programme Linfit qui a été mis au point par Albritton et al pour le cas des molécules diatomiques en utilisant donc la matrice d'énergie classique d'un $^2\Pi$ diatomique.

Trois "bandes" étaient considérées dans cet essai : la bande 100-100 constituée de deux sous-bandes avec une constante de couplage spin orbite effective fixée à - 184 cm^{-1} pour l'état du bas ; la "bande" 100-020 κ pour laquelle une constante de couplage spin orbite apparente était déterminée par l'écart expérimental entre les niveaux 020 κ 3/2 et 020 κ 1/2 soit A_κ^{eff} = 35,76 cm^{-1} et fixée à cette valeur ; et une "bande" 100-020 μ pour laquelle la constante de couplage spin orbite était fixée à A_μ^{eff} = - 10,2 cm^{-1} correspondant à l'écart expérimental entre les niveaux 020 μ 1/2 et 020 μ 3/2.

Il a été, dans ce modèle, impossible d'obtenir un ajustage satisfaisant pour les raies des deux sous-bandes d'une même bande. Nous avons dû traiter chaque sous-bande séparément. Les paramètres effectifs ainsi obtenus sont donnés dans le Tableau IV-1.

L'écart entre les valeurs de B_{eff} ainsi obtenues pour les deux sous-bandes d'une même bande permet de comprendre l'impossibilité d'un ajustage de la bande entière dans un modèle diatomique ; dans ce modèle en effet les constantes de rotation effectives sont données par $B_{eff} = B_v \left[1 \pm \frac{B}{|A\Lambda|}\right]$.

L'écart entre les B_{eff} des deux sous-bandes devrait donc être d'environ $\frac{2B^2}{A}$ soit :

0,0015 pour les bandes v'00-100
0,008 pour les bandes v'00-020 κ
0,029 pour les bandes v'00-020 μ

ce qui ne correspond pas aux écarts observés entre les B_{eff} des deux sous-bandes ajustées séparément (0,066 ; 0,0130 et 0,040).

On observe par ailleurs des constantes de distorsion D négatives et des constantes q de dédoublement anormalement grandes. La valeur positive de q pour certaines sous-bandes n'est par ailleurs pas justifiable dans ce modèle.

Ce modèle de type diatomique nous permettait de vérifier l'analyse de rotation mais apparaissait comme tout à fait insuffisant pour rendre compte de la structure rotationnelle des six niveaux en interaction.

II-3- *Traitement à l'aide de la matrice rovibronique*

II-3-a - Obtention des termes spectraux

Les termes spectraux rovibroniques ont alors été calculés* de la façon suivante : aux termes spectraux de l'état v'00 de $\tilde{A}\ ^2\Pi_u$ non perturbés calculés à l'aide d'une matrice $^2\Pi$ "type diatomique" (en utilisant les constantes rotationnelles et spin orbite déterminées à l'aide de ce même modèle par l'analyse

---

* La résonance de Fermi n'affectant que faiblement les niveaux v' = 0, 1, 2.

TABLEAU IV-1

Valeurs en cm^{-1} des paramètres effectifs obtenues pour chaque sous-bande dans un traitement par une matrice $^2\Pi$ "type diatomique"

	100 1/2	100 3/2	020 κ 3/2	020 κ 1/2	020 μ 1/2	020 μ 3/2
$A_{v_1v_2v_3}$	- 184*	- 184*	35,76*	35,76*	- 10,2*	- 10,2*
$B_{v_1v_2v_3}$	0,3794	0,3728	0,3771	0,3901	0,3816	0,3856
$10^6.D$	0,12	- 1,25	- 0,35	1,92	- 0,47	- 0,91
$10^3.p$	2,73*	2,73*	2,73*	2,73*	2,73*	2,73*
10^3q	- 0,23	4,83	0,74	- 0,46	- 1,30	- 1,24
$B^{eff}_{v_1v_2v_3,P}$	0,3801	0,3720	0,3811	0,3858	0,3958	0,3710

TABLEAU IV-2

Valeurs en cm^{-1} des paramètres effectifs des niveaux v'00 de l'état $\tilde{A}\ ^2\Pi_u$ de $^{12}CO_2^+$

	000	100		200	
P	1/2 + 3/2	1/2	3/2	1/2	3/2
A	- 95,86	- 95,08	- 95,08*	- 93,28	- 93,28*
B	0,34971	0,34846	0,34856	0,34730	0,34760
10^7D	0,91	0,87	0,85	0,92	0,74
10^3p	6,2	7,3	7,3*	8,4	8,4*
10^5q	- 4,60*	- 4,60*	- 4,60*	- 4,60*	- 4,60*
T_o	28500,52		29626,93		30748,71
σ	0,030	0,021	0,024	0,018	0,023

* Constantes fixées dans les moindres carrés

des bandes v'00-000 et données dans le tableau IV-2), on soustrait les raies de chaque branche R ou P adéquates. Une moyenne des termes spectraux obtenus séparément en utilisant la branche R et la branche P pour chaque valeur de v' = 0, 1, 2 (soit un ensemble maximum de six termes pour chaque J) conduit à un ensemble de valeurs cohérentes avec une variation inférieure à 0,07 cm^{-1}.

Les termes spectraux ainsi obtenus sont donnés dans la table (A-9) pour P = 1/2 et pour P = 3/2, les niveaux e étant seuls peuplés pour $J - \frac{1}{2}$ pairs et les niveaux f seuls peuplés pour $J - \frac{1}{2}$ impairs. L'origine prise pour ces termes spectraux est la position moyenne des deux composantes 000.

Cet ensemble de termes spectraux représente la première possibilité de tester le modèle vibronique que nous avons présenté dans le chapitre précédent.

II-3-b - Niveaux vibroniques en interaction avec les niveaux 100/020

La Figure IV-1 montre la position relative des niveaux vibroniques en interaction avec les niveaux 100/020. La nature des couplages entre les états 020 et les autres états vibroniques a été indiquée.

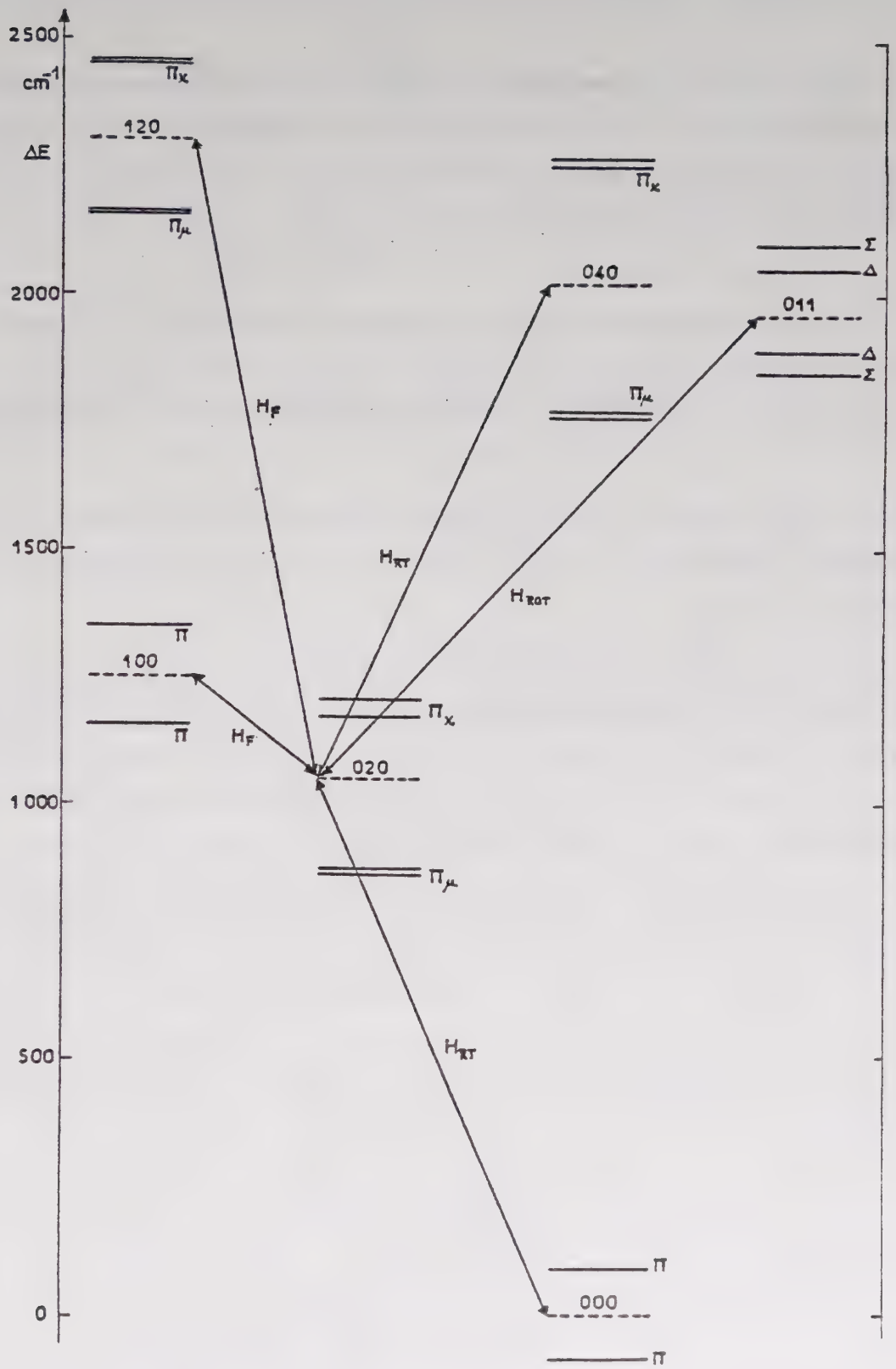
Les niveaux vibroniques 031 situés à $\sim$ 1000 cm^{-1} au-dessus des niveaux vibroniques 011 n'ont pas été représentés sur la figure.

Tous ces niveaux étant très proches les uns des autres la validité du traitement de leur interaction par la méthode de perturbations sera vérifiée par la suite par extension de la base de fonctions d'ondes décrivant les états vibroniques $^2\Pi$ 100/020 en incluant les fonctions d'ondes décrivant les états $^2\Sigma$ et $^2\Delta$011.

L'état électronique $\tilde{C}\ ^2\Sigma_g^+$ en interaction avec les états vibroniques $^2\Pi_g$ se trouve à 45370 cm^{-1} au-dessus de $\underset{\sim}{X}\ ^2\Pi_g$ 000.

Nous allons montrer que l'effet de ces interactions est correctement traduit par un modèle rovibronique incluant les contributions au second ordre de perturbation et les contributions $A_{RT}^{(3)}$ à A* et $q_{vib}^{(3)}$ à q* déjà mises en évidence par Hougen (1962-b) et Brown (1975) respectivement.

Figure IV-1 Position relative des niveaux vibroniques en interaction avec les niveaux 020 de $\tilde{X}\,^2\Pi_g$



Nous discuterons ensuite les améliorations apportées par l'introduction de nouvelles contributions apparaissant au troisième ordre de perturbation.

Après avoir mis en évidence l'effet de l'interaction de Fermi sur la structure rotationnelle (et en particulier sur le dédoublement K) des niveaux en interaction, nous étudierons la structure rotationnelle des niveaux $^2\Pi$ vibroniques en l'absence d'interaction de Fermi.

II-3-c - Traitement à l'aide de la matrice rovibronique "initiale"

Les valeurs initiales des paramètres effectifs ont été évaluées de la façon suivante.

- Les valeurs des origines effectives et des paramètres Renner et Fermi sont celles obtenues précédemment lors de l'étude de la structure vibronique (voir article).

- La valeur de B^*_{020} devrait pouvoir être évaluée à partir de la valeur de B^*_{010} obtenue par l'analyse des bandes mettant en jeu le niveau 010 de $\tilde{X}$ (Gauyacq et al, 1969) ; cependant les valeurs de B_{010} sont entachées d'incertitude et conduisent à une valeur de $\alpha_2 \sim -0{,}0027$ nettement plus grande que celle qui apparaît dans BO_2 (- 0,0018) et dans CO_2 (- 0,00076 cm^{-1})

La valeur de B_{020} a en fait été évaluée par des essais préliminaires à :

$$B^*_{020} = 0{,}3830\ cm^{-1}$$

- Les valeurs de départ des paramètres de dédoublement Λ ont été évaluées aux valeurs calculées dans le cas de pure précession soit :

$$p_e = \frac{8\,\eta\,\xi}{E^2\Pi - E^2\Sigma^+_g} \sim \frac{2\,AB}{E^2\Pi - E^2\Sigma^+_g} \sim 3.10^{-3}\ cm^{-1}$$

$$q_e = \frac{8\,\eta^2}{E^2\Pi - E^2\Sigma^+_g} \sim \frac{2\,B^2}{E^2\Pi - E^2\Sigma^+_g} \sim 6.10^{-6}\ cm^{-1}$$

— La valeur de A^*_{020} dépend de l du fait de la variation de $A^{(3)}$ avec l et du fait de la contribution d'origine anharmonique d'un terme en $\varepsilon g'_{22}$. L'expression de $A^{(3)}$ donnée au Chapitre III, § II-1 permet d'écrire :

$$A^{(3)}(l = 2) - A^{(3)}(l = 0) = 4\,AB^2\left[\frac{\Phi^2}{(\omega_2 + \omega_3)^2} - \frac{\Omega^2}{(\omega_2 - \omega_3)^2}\right] + \frac{1}{4}A\varepsilon^2 + \frac{18\varepsilon g'_{22}}{\omega_2}$$

Compte tenu des valeurs de ω_2 et ω_3, la contribution en Φ^2 et Ω^2 (due aux niveaux 031 et 011 respectivement) est de l'ordre de 10^{-4} cm^{-1}, donc très inférieure à la correction en $\frac{1}{4}A\varepsilon^2$ (due aux niveaux 000 et 040) qui est d'environ $-1{,}4$ cm^{-1}. Le terme correctif en g'_{22}, dans la mesure où la valeur attendue pour g'_{22} n'excède pas quelques cm^{-1} (ce que nous devrons vérifier par la suite), est lui aussi négligeable devant $\frac{1}{4}A\varepsilon^2$. (Le terme correctif en W_1 et W_2 à $A^{(3)}$ dû au niveau 120 se trouve être identique en l = 0 et en l = 2).

Nous lierons donc les valeurs de A^*_{020} (l = 2) et de A^*_{020} (l = 0) par la relation :

$$A^*(l = 0) = A^*(l = 2)\left[1 - \frac{\varepsilon^2}{4}\right]$$

Les valeurs de A^*_{100} et A^*_{020} (l = 0) sont celles obtenues précédemment (voir articles).

— La valeur de B^*_{100} obtenue lors du traitement par un modèle de type diatomique ($B^*_{100} = 0{,}3794$) à partir du niveau 100 1/2 a été conservée; elle doit permettre de retrouver dans le modèle utilisé présentement une valeur de $B^*_{100\ 1/2} = 0{,}3801 cm^{-1}$ dans la mesure où ce niveau est peu perturbé par la résonance de Fermi.

— Les valeurs de départ des paramètres q_{vib} et q_a de dédoublement K ont été évaluées à l'aide des formules données au chapitre précédent :

$$q_a = q_a^{(011)} + q_a^{(031)} = -1{,}2.10^{-3} - 0{,}1.10^{-3} = -1{,}3.10^{-3} cm^{-1}$$

$$q^{(3)}_{020} = -7.10^{-5} \longrightarrow q^*_{020} = -7{,}6.10^{-5} cm^{-1}$$

$$q^{(3)}_{100} = -4{,}1.10^{-5} \longrightarrow q^*_{100} = -4{,}7.10^{-5} cm^{-1}$$

Les contributions $A^{(3)}$ et q^{vib} sont les seules contributions au troisième ordre de perturbation qui aient été prises explicitement en compte dans les premiers essais de lissage des termes spectraux de 100/020.

Nous avons tout d'abord ajusté les origines effectives E^*_{010}, E^*_{020} (l = 0) et E^*_{020} (l = 2) sur les premiers termes spectraux ($J \leq 11.5$). Les paramètres ainsi obtenus ayant été fixés, nous avons déterminé les paramètres B^*_{100}, D^*_{100}, p^*_{100} par lissage des termes spectraux du niveau 100 1/2.

Nous avons alors essayé d'ajuster l'ensemble des termes spectraux et de déterminer les paramètres B^*_{020}, D^*_{020} et q_a.

Le dédoublement K apparaît alors correctement traduit, mais l'accord entre les termes spectraux observés et calculés n'est pas excellent. On observe un écart (obs - calculé) croissant en J, négatif pour les bandes 020 κ 3/2 et 020 κ 1/2, positif pour les bandes 020 μ 3/2 et 020 μ 1/2, allant jusqu'à ~ 1 cm^{-1} pour $J \sim 35.5$. Nous avons alors essayé d'étendre la base de fonctions d'onde en incluant dans la matrice celles qui décrivent les états $^2\Sigma$ et $^2\Delta$ du niveau 011.

Ces fonctions d'onde et les éléments de matrice entre les fonctions d'onde Π020, Σ011 et Δ011 ont été données au Chapitre II, § V-2.

L'ajustage n'est pas meilleur.

La valeur de q_a, obtenue alors, qui traduit la contribution à q_a due au niveau 031, est en bon accord avec la valeur calculée.

La valeur de B^*_{020} ainsi obtenue est également en bon accord avec la valeur attendue.

On a vu en effet que

$$B^*\ (l = 0) = B + \frac{1}{2} q^{\prime} - \tilde{\alpha}^{(2)} - \tilde{\alpha}^{(3)}_{RT,F}\ (l = 0)$$

la contribution $\tilde{\alpha}^{(2)}$ pouvant s'écrire

$$\tilde{\alpha}^{(2)} = \tilde{\alpha}^{(011)} + \tilde{\alpha}^{(031)}$$

$$= 8.10^{-3} + 2.10^{-3}\ cm^{-1}$$

L'écart entre la valeur de $B^*_{(1)}$ obtenue dans le traitement par perturbation au troisième ordre et la valeur de $B^*_{(2)}$ obtenue dans la base étendue est d'environ $- 8.10^{-3} cm^{-1}$:

$$B^*_{(1)} - B^*_{(2)} = - \alpha^{(011)} = - 8.10^{-3} cm^{-1}$$

Le traitement par perturbation de l'interaction entre les niveaux 020 et 011 semble donc valable et n'est pas responsable de l'écart entre les termes spectraux calculés et observés.

II-3-d - Améliorations apportées au modèle rovibronique

Il est apparu dans les essais que nous avons faits ensuite que les paramètres dont l'influence était décisive étaient les paramètres A^*_D et γ^*, qui sont totalement corrélés ainsi qu'on peut le montrer en diagonalisant la matrice 2 x 2 d'un $^2\Pi$ type diatomique.

Dans le cas des états $^2\Pi$ 020 ces paramètres apparaissent de la façon suivante :

$$A^*_D = A_D + A_D^{(011)} + A_D^{(031)}$$
$$\gamma^* = \gamma^e + 2\,\tilde{\alpha}^{(3)} \quad (1 = 0)$$

les contributions dues aux interactions vibroniques pouvant s'évaluer à

$$A_D^{(011)} = - \frac{8\,AB^2\,\Omega^2}{(\omega_2 - \omega_3)^2} = + 1{,}3.10^{-4}\ cm^{-1}$$

$$A_D^{(031)} = - \frac{16\,AB^2\,\Phi^2}{(\omega_2 + \omega_3)^2} = + 8{,}9.10^{-5}\ cm^{-1}$$

La contribution en $\tilde{\alpha}^{(3)}$ principalement due à l'interaction avec les niveaux 000, 040 et 120 s'évalue d'après la formule donnée au Chapitre III, § II-1-b.

$$\tilde{\alpha}^{(3)}_{RT,F} \quad (1 = 0) = + 9{,}5.10^{-3}\ cm^{-1}$$

On voit donc que le paramètre γ^* est environ 100 fois plus grand que le paramètre A_D^*.

Ne pouvant espérer déterminer à la fois A_D^* et γ^* nous avons essayé de déterminer l'un de ces deux paramètres en annulant l'autre.

Le premier essai a été fait en annulant A_D puisque sa valeur évaluée était la plus faible. Mais il n'a pas été possible d'obtenir une valeur bien déterminée pour γ (l'incertitude sur la valeur obtenue était de l'ordre de grandeur du paramètre). Nous avons alors déterminé un paramètre A_D effectif qui inclut la contribution de γ,

La Figure IV-2 met en évidence l'effet de ce paramètre : on a porté en ordonnée l'écart entre les termes spectraux TV calculés avec $A_D = 1{,}13.10^{-3}$ cm^{-1} valeur déterminée par lissage de l'ensemble des termes spectraux et les termes spectraux TV' calculés avec $A_D = 0$.

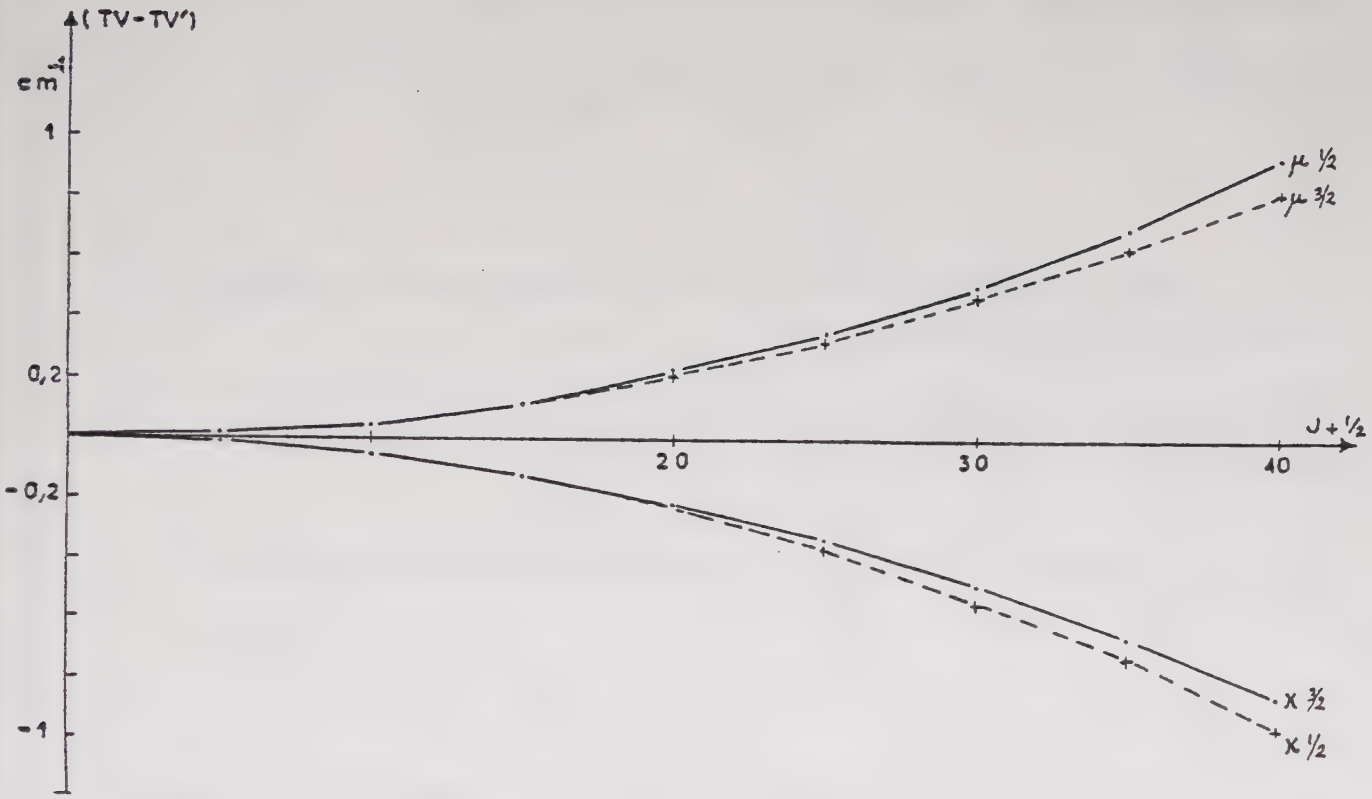
Ce paramètre A_D introduit des variations en J de signes opposés pour les niveaux 020 κ 3/2 et 020 μ 1/2 d'une part et de signes opposés pour les niveaux 020 κ 1/2 et 020 μ 3/2 d'autre part.

Au lieu de considérer les niveaux κ d'une part et les niveaux μ d'autre part pour essayer d'ajuster les termes spectraux en utilisant un modèle diatomique comme nous avons essayé de le faire au § II-2, il aurait été plus judicieux de regrouper les niveaux κ 1/2 et μ 3/2 d'une part, κ 3/2 et μ 1/2 d'autre part avec pour chacun une constante de couplage spin orbite apparente $A^* \cong -315$ cm^{-1} dans le premier cas et $A^* \cong +315$ cm^{-1} dans le second cas. Il apparaît ainsi que pour l'ensemble des quatre niveaux Π 020 de $\tilde{X}\ ^2\Pi_g$ le couplage spin orbite a un rôle prépondérant.

L'extension de la base de fonctions d'onde en incluant les fonctions d'onde qui décrivent les états $^2\Sigma$ et $^2\Delta$ 011 a été alors à nouveau essayée.

L'écart entre la valeur de A_D^* obtenue dans la base des niveaux 100/020 et celle obtenue dans la base étendue aux niveaux 011 est en bon accord avec la valeur de la contribution à A_D^* due au niveau 011 que nous avions évaluée (voir Tableau IV-3).

Figure IV-2 Ecart entre les termes spectraux TV calculés avec $A_D = 1{,}13.10^{-3} cm^{-1}$ et les termes spectraux TV' calculés avec $A_D = 0$



L'introduction d'un paramètre $\Delta B = B^* (1 = 2) - B^* (1 = 0)$ a encore amélioré l'ajustage des termes spectraux. Le lissage par moindres carrés permet de déterminer avec une précision satisfaisante $\Delta B = 7{,}3.10^{-4}$. Cette valeur est environ la moitié de celle que l'on obtient par le traitement par perturbation :

$$\Delta B = \tilde{\alpha}^{(3)} (1 = 0) - \tilde{\alpha}^{(3)} (1 = 2) = 1.7.10^{-3} cm^{-1}$$

Nous avons essayé d'introduire les termes correctifs au troisième ordre dépendant de J, c'est-à-dire $(\varepsilon\omega_2)_D$, $W_{1,D}$ et q_F que l'on peut évaluer d'après les formules données au Chapitre III, § II-1-b et II-1-c

$$(\varepsilon\omega_2)_D \sim - 7{,}6.10^{-5} \quad cm^{-1}$$
$$W_D \sim - 1{,}3.10^{-6} \quad cm^{-1}$$
$$q_F \sim 3{,}2.10^{-5} \quad cm^{-1}$$

Aucun de ces trois termes n'apporte une amélioration significative à l'ajustage des termes spectraux.

Les autres paramètres introduits par perturbation au troisième ordre apportent des contributions à des paramètres effectifs.

Le Tableau IV-3 indique les valeurs des paramètres obtenus dans les différents modèles utilisés.

III - MANIFESTATIONS DE LA RESONANCE DE FERMI SUR LA STRUCTURE ROTATIONNELLE DES NIVEAUX 100/020 de $\tilde{X}\ ^2\Pi_g$; STRUCTURE ROTATIONNELLE DES NIVEAUX VIBRONIQUES 020 $^2\Pi$

Nous avons vu que la résonance de Fermi est caractérisée par six paramètres effectifs W_1^*, W_2^*, $W_{1,D}$, $W_{2,D}$, q_{F1}, q_{F2}. Avec les valeurs expérimentales dont nous disposions pour l'état $\tilde{X}\ ^2\Pi_g$ de CO_2^+, nous n'avons déterminé que les paramètres les plus importants $W_1^* = 23{,}3 \pm 0{,}01 cm^{-1}$ $W_2^* = 0{,}00 \pm 0{,}01 cm^{-1}$.

Comme dans le cas de BO_2 c'est essentiellement le paramètre W_1^* qui traduit la résonance de Fermi. Pour mettre en évidence l'influence de cette résonance

TABLEAU IV-3 Valeurs en cm^{-1} des paramètres effectifs obtenus

a) avec $A_D = 0$ $\Delta B = 0$ b) avec $A_D \neq 0$ $\Delta B = 0$ c) en introduisant les niveaux 011 d) avec $A_D \neq 0$ $\Delta B \neq 0$
e) valeurs finales

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
E^*_{100}	1254.92	1254.93	1254.93	1254.93	1254.813 ± 0.043
A^*_{100}	- 159.5	- 159.5	- 159.5	- 159.5	- 159.743 ± 0.081
B^*_{100}	0.37896	0.37896	0.37896	0.37896	0.378890 ± 0.000045
$D^*_{100}.10^7$	0.75	1.02	1.02	1.02	0.68 ± 0.17
$P_{100}.10^3$	3.58	3.58	3.58	3.58	3.16 ± 0.73
$q^*_{100}.10^5$	- 4.7	- 4.7	- 4.7	- 4.7	- 4.7
$\varepsilon\omega_2^*$	- 97.05	- 97.05	- 97.05	- 97.05	- 97.05 ± 0.04
E^*_{020} (l = 0)	1019.50	1019.50	1019.50	1019.50	1019.66 ± 0.09
E^*_{020} (l = 2)	1033.61	1033.61	1033.61	1033.61	1033.66 ± 0.15
A^*_{020} (l = 2)	- 157.56	- 157.56	- 157.56	- 157.56	- 158.23 ± 0.17
B^*_{020} (l = 0)	0.38276 ± 0.00006	0.38239 ± 0.00003	0.38291 ± 0.00001	0.38210 ± 0.00002	0.382020 ± 0.000032
$\Delta B.10^4$				7.3 ± 0.3	7.90 ± 0.56
$D^*_{020}.10^7$	5.9 ± 0.4	1.3 ± 0.2	1.05	1.03 ± 0.1	0.78 ± 0.26
$A_D^*.10^3$		1.15 ± 0.03	1.03 ± 0.02	1.13 ± 0.02	1.24 ± 0.04
$q_a.10^3$	- 1.20 ± 0.08	- 1.19 ± 0.04	- 0.14 ± 0.2	- 1.18 ± 0.03	- 1.23 ± 0.03
$P_{020}.10^3$	3	3	3	3	3
$q^*_{020}.10^5$	- 7.6	- 7.6	- 7.6	- 7.6	- 7.6
W^*_1	23.30 ± 0.01	23.30	23.30	23.30	23.30 ± 0.01
W^*_2	0 ± 0.01	0	0	0	0.00 ± 0.01
σ	0.19	0.08	0.06	0.06	0.055

sur la structure rovibronique des niveaux considérés il suffit donc de faire varier la valeur de W_1^*. Pour $W_1^* = 0$ nous pouvons étudier la structure rovibronique des niveaux "purs" 020 $^2\Pi$.

III-1- Dédoublement K

Les Figures IV-3 a-b-c montrent la variation du dédoublement K ($F_f - F_e$) en fonction de $\left(J + \frac{1}{2}\right)$ observé ($W_1^* = 23,3$) et calculé pour $W_1^* = 10$ et 0 cm^{-1}.

Pour $W_1^* = 0$ le dédoublement K est dominé par le dédoublement l ($q_a \gg q_b$). La Figure IV-4 montre le dédoublement K calculé pour $W_1^* = 0$ et $q_a = 0$.

Ce dédoublement K est grand pour les niveaux 020 ($\Delta\nu_{fe} \sim 2$ cm^{-1} pour $J \sim 40.5$), positif pour les composantes P = 3/2 et négatif pour les composantes P = 1/2 (les courbes sont sensiblement symétriques sur la Figure IV-3-c). Pour les niveaux 100, le dédoublement provient essentiellement du dédoublement Λ ; il est faible pour la composante P = 1/2 ($\Delta\nu_{fe} \sim 0,6$ cm^{-1} pour $J \sim 40.5$) et négligeable pour la composante P = 3/2.

Pour $W_1^* = 10$ cm^{-1} les courbes $F_f - F_e$ correspondant aux niveaux 100 3/2 et 020 κ 1/2 sont très modifiées : elles sont devenues voisines.

Pour $W_1^* = 23,3$ cm^{-1} les courbes de dédoublement K des niveaux proches en énergie : 020 κ 3/2, 020 κ 1/2 et 100 3/2 sont considérablement modifiées. Le comportement complexe du dédoublement K s'explique par le fait que les niveaux 020 κ 1/2 et 020 κ 3/2 se mélangent par des couplages de spin alors que les niveaux 020 κ 1/2 et 100 1/2, 020 κ 3/2 et 100 3/2 se mélangent par résonance de Fermi, la variation de couplages avec J étant complexe. L'effet est particulièrement spectaculaire pour le niveau 020 κ 1/2 pour lequel le dédoublement K passe par un maximum autour de $J \sim 37,5$.

Notre modèle rend parfaitement compte de ces variations "anormales" du dédoublement K.

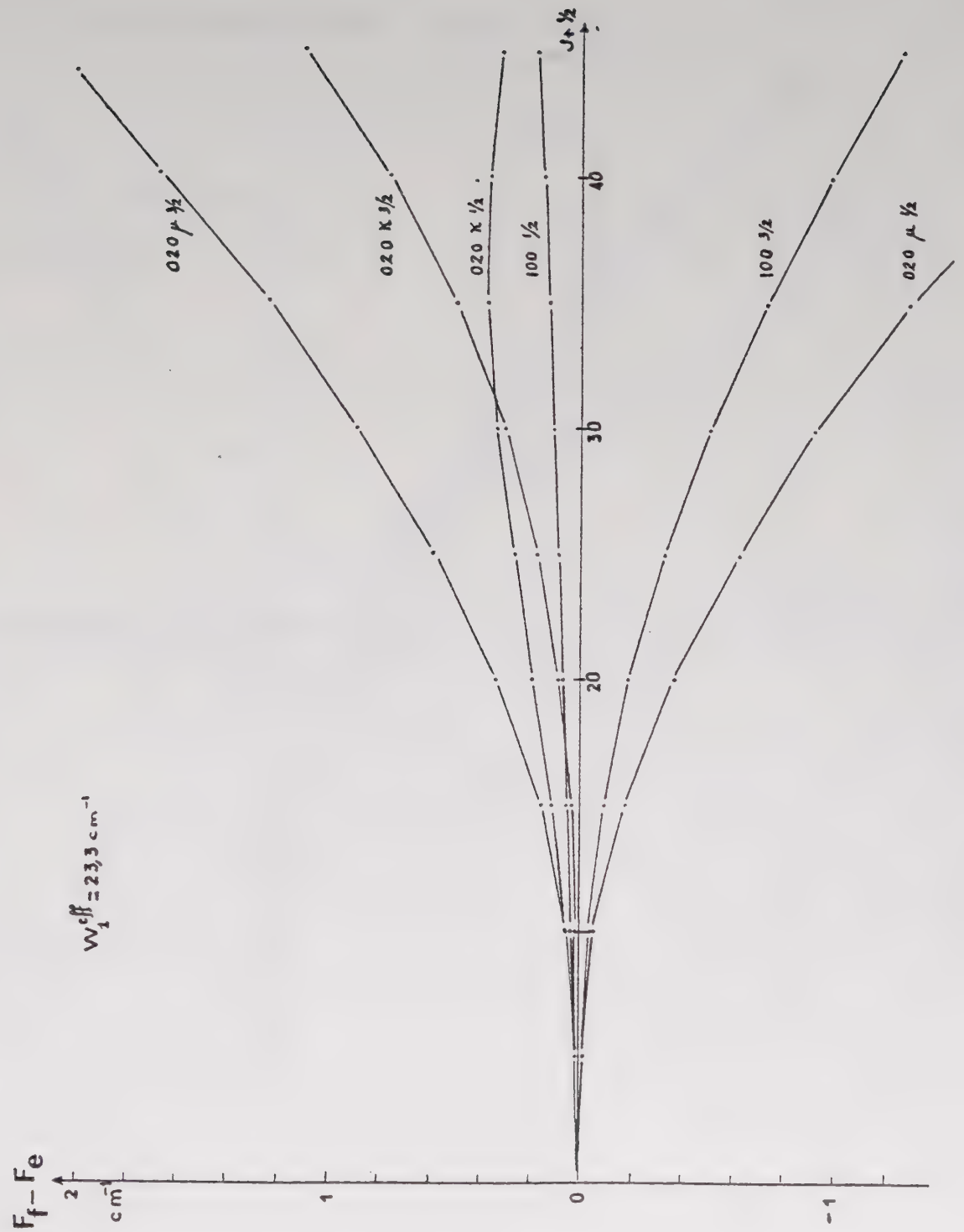
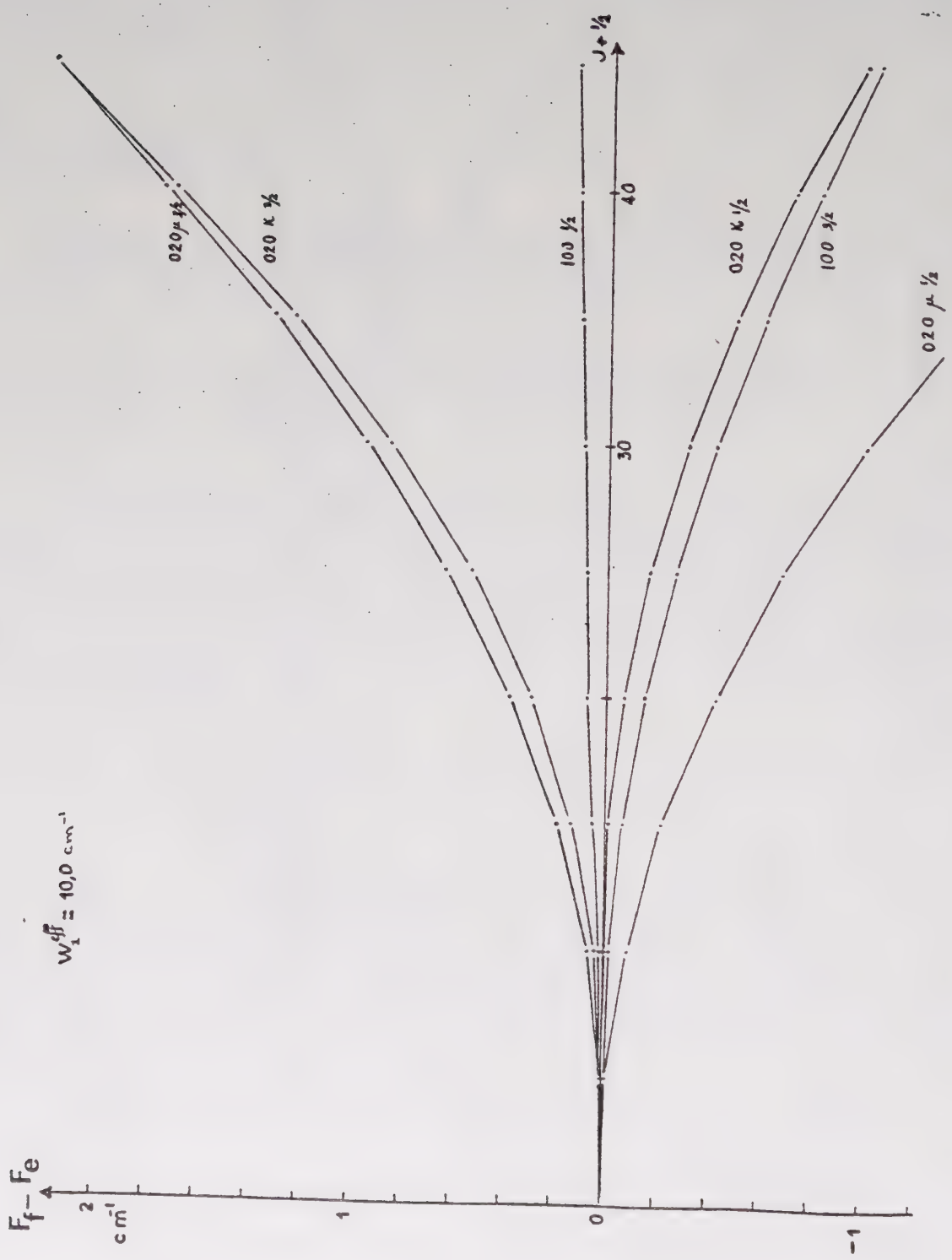
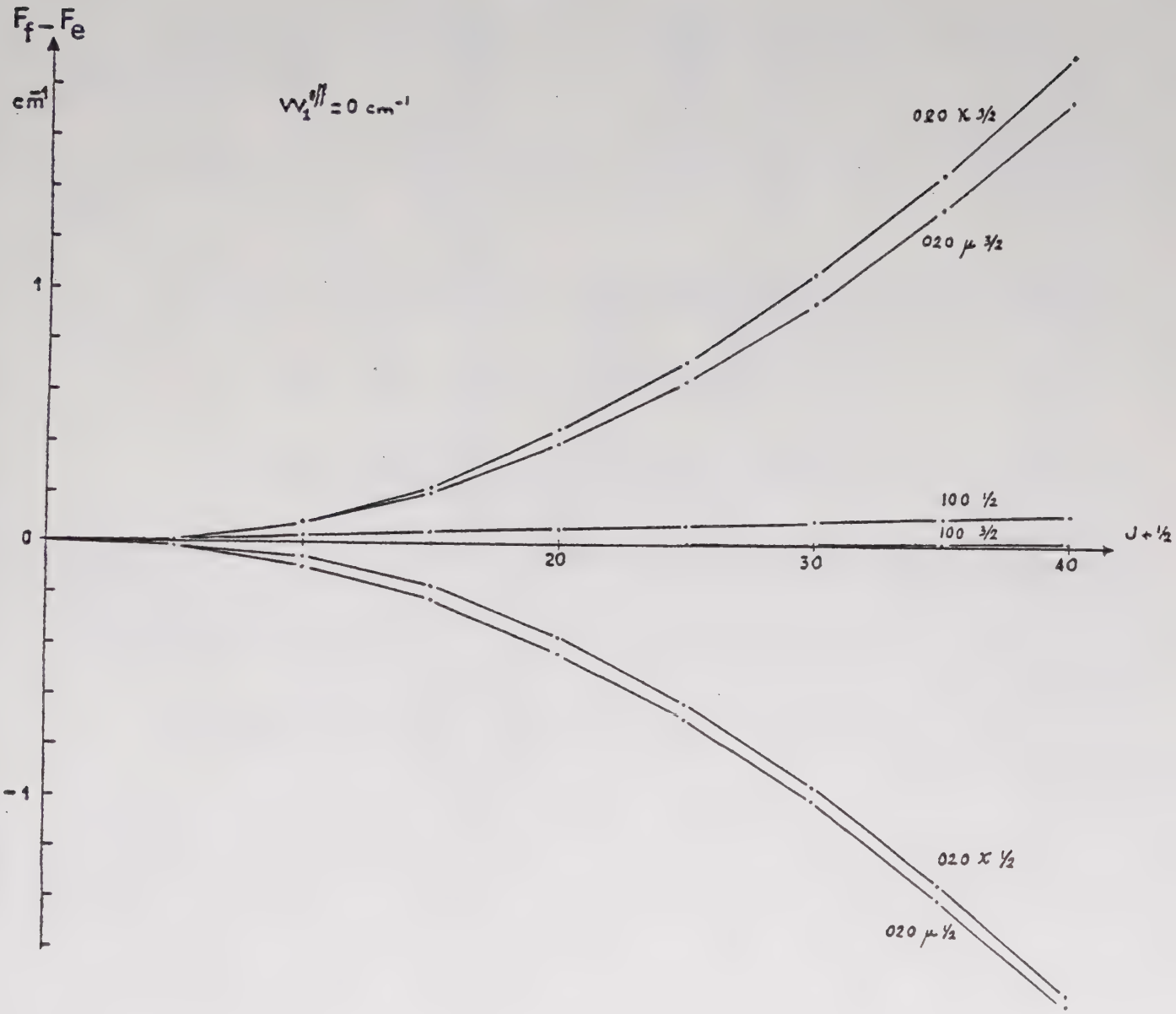


Figura IV-3 a) Dédoublement K (en cm^{-1}) observé ($W_1^* = 23.3$)

b) Dédoublement K (en cm^{-1}) calculé pour $W_1^* = 10$



c) Dédoublement K (en cm^{-1}) calculé pour $W_1^{eff} = 0$



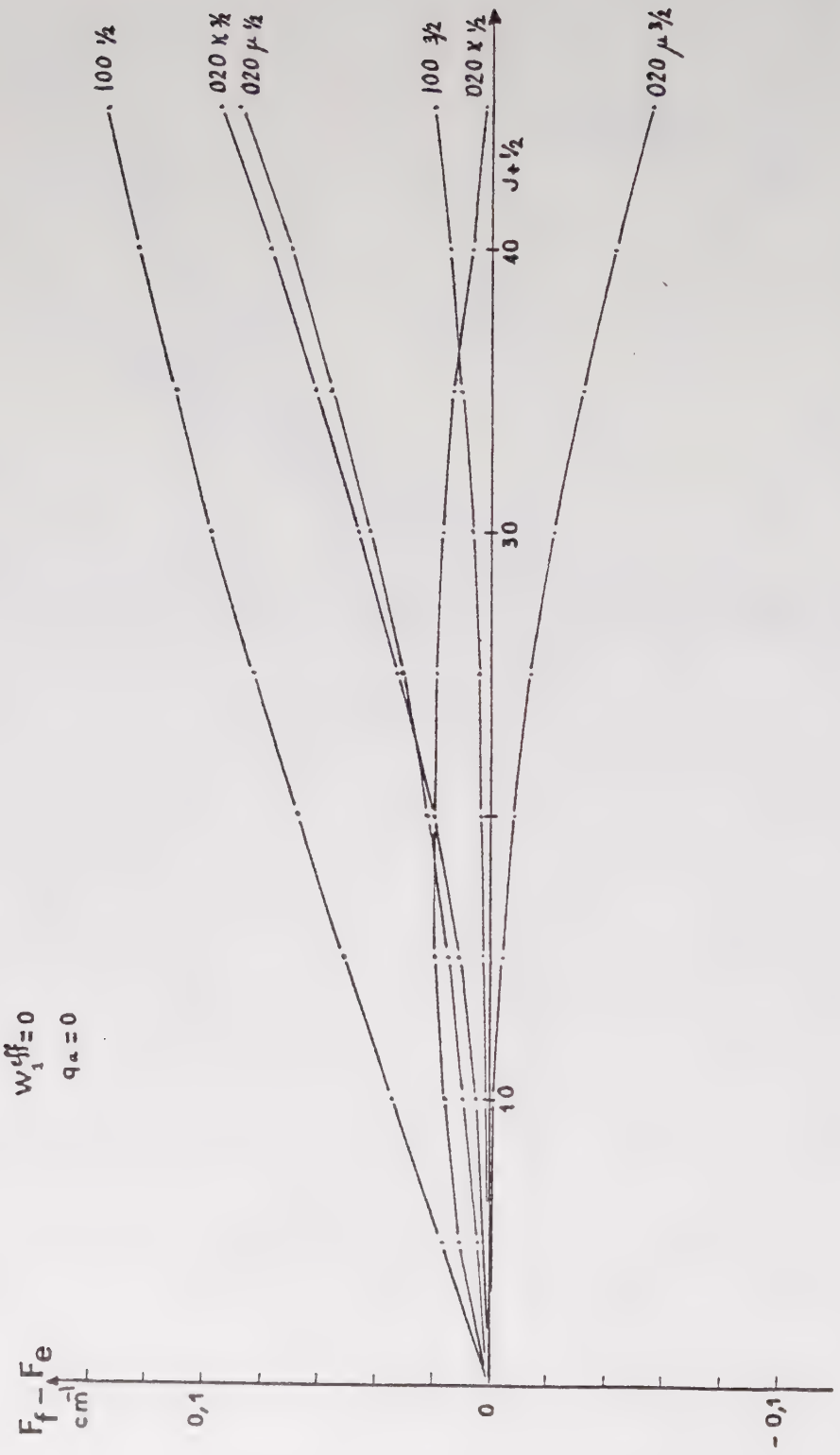


Figure IV-4 Dédoublement K (en cm^{-1}) calculé pour $W_1^* = 0$ et $q_a = 0$

III-2 - Structure rotationnelle

L'effet de la résonance de Fermi sur la structure rotationnelle est mis en évidence dans la Figure IV-5 où sont portés les écarts entre les termes spectraux e observés et les termes spectraux e calculés pour $W_1^* = W_2^* = 0$.

On vérifie que les niveaux 100 1/2 et 020 μ 1/2 sont peu affectés par la résonance de Fermi.

Hougen (1962-b) avait proposé des formules analytiques permettant d'évaluer les valeurs effectives des constantes de rotation des niveaux vibroniques d'un état $^2\Pi$.

Pour des niveaux $0 \neq K \neq v_2 + 1$ ces expressions ont la forme suivante :

$$B^*_{\kappa\pm} = B\left[1 + \frac{BA^2}{(A^*)^3} \pm \frac{4B\omega_2[(v_2+1)^2 - K^2]}{(v_2+1)\,|A|\,A^*}\right]$$

$$B^*_{\mu\pm} = B\left[1 - \frac{BA^2}{(A^*)^3} \pm \frac{4B\omega_2[(v_2+1)^2 - K^2]}{(v_2+1)\,|A|\,A^*}\right]$$

où les signes + et - se rapportent au niveau le plus haut et le plus bas respectivement,

et où $A^* = \left[A^2 + \varepsilon^2\omega_2^2\,[(v_2+1)^2 - K^2]\right]^{1/2}$

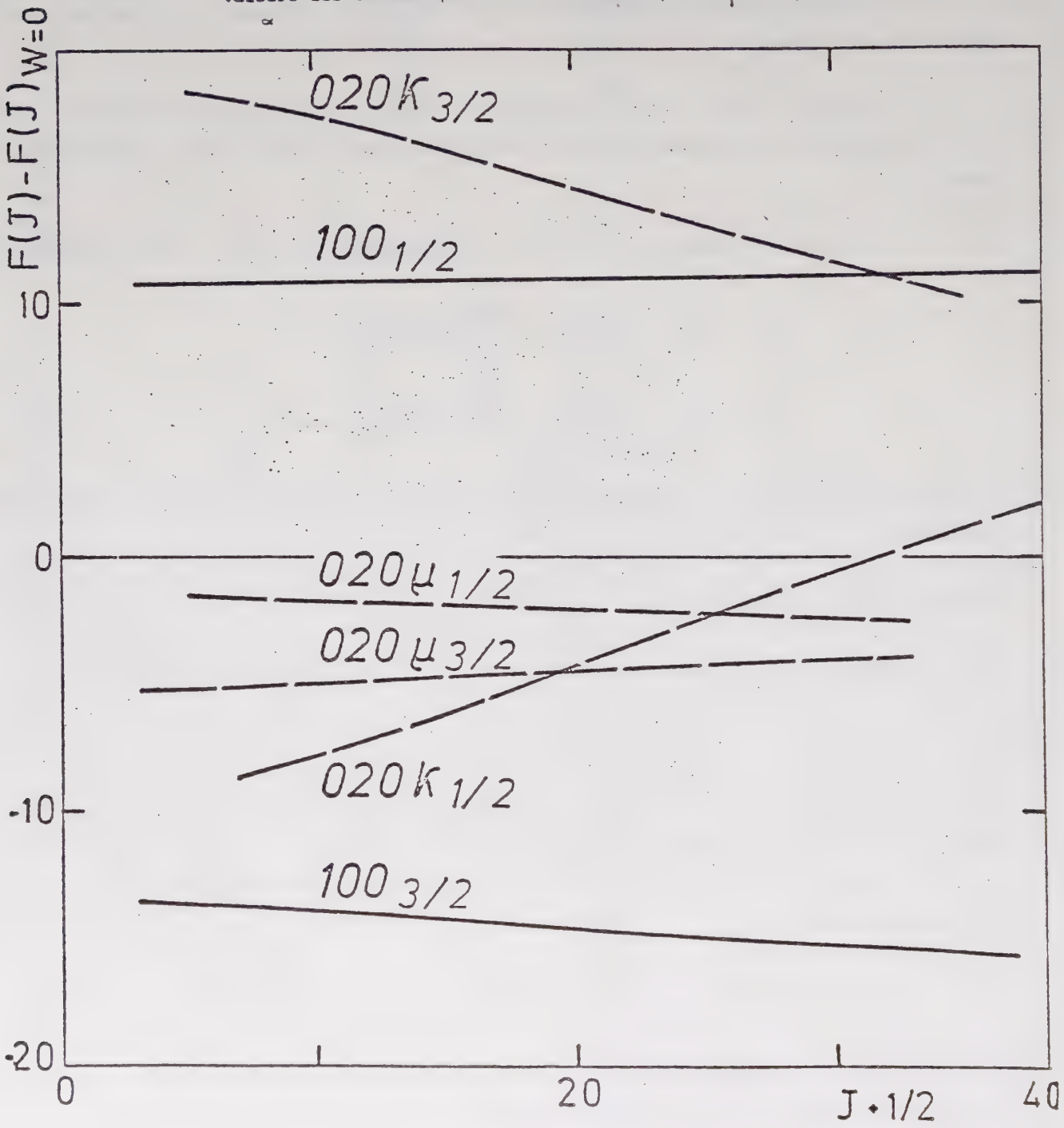
Elles sont valables pour $\frac{A^*}{2} \gg w \gg BJ$ avec $w = \frac{(v_2+1)K\,A^2\,\varepsilon^2\,\omega_2}{8\,A^*}$

(A^* est l'écart entre la position moyenne des niveaux κ et la position moyenne des niveaux μ ; 2 w est l'écart entre les niveaux κ 1/2 et κ 3/2 d'une part, μ 1/2 et μ 3/2 d'autre part). Si on néglige la distorsion rotationnelle, les termes spectraux s'expriment alors

$$F(J) = B^*\,J(J+1) \quad \text{avec } J = K + \frac{1}{2},\ K + \frac{3}{2} \text{ etc.}$$

Avec la valeur de B_{020} que nous avons déterminée, nous obtenons les valeurs effectives données dans le tableau suivant :

Fig. IV-5 Ecart en cm^{-1} entre les valeurs des termes spectraux observés et les valeurs des termes spectraux e calculés pour $W_1^* = 0$ en fonction de J + 1/2



	Formules analytiques	B* expérimentaux	δB* (exp-calc)
100 1/2	0,3798	0,3802	+ 0,0004
100 3/2	0,3780	0,3720	- 0,0060
020 κ 3/2	0,3994	0,3811	- 0,0183
020 κ 1/2	0,3674	0,3858	+ 0,0184
020 μ 1/2	0,3991	0,3957	- 0,0044
020 μ 3/2	0,3671	0,3710	+ 0,0039

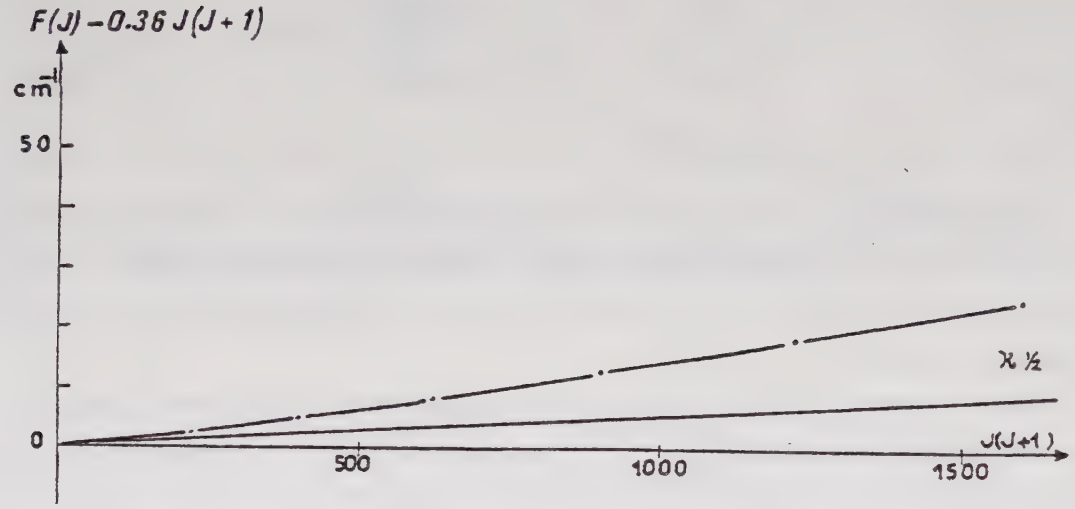
La comparaison entre les B* déterminés à l'aide du modèle diatomique et les B* calculés par les formules analytiques montre que le découplage de spin entre les composantes κ d'une part et μ d'autre part est plus important que le prévoient les formules de Hougen.

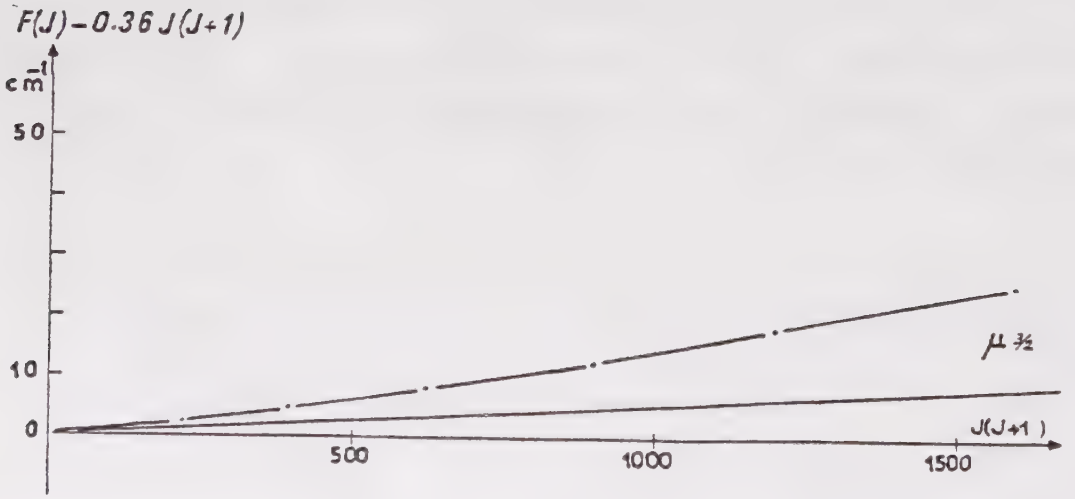
Les figures IV-6 a et b montrent l'écart entre les termes spectraux calculés analytiquement (en trait continu) et les termes spectraux calculés par diagonalisation de la matrice d'énergie correspondant au même modèle. L'accord est excellent pour les petits J et se détériore quand J augmente. Ceci est en accord avec les conditions de validité des expressions analytiques des B*. En effet pour CO_2^+ on a bien $\frac{A^*}{2}$ ($\sim$ 158,5 cm^{-1}) >> w ($\sim$ 3,5 cm^{-1}) mais la condition w >> BJ est vite mise en défaut lorsque J croît. La diagonalisation de la matrice ayant été faite pour $B_{020} = B_{020}$ (l = 0) = 0,3821 cm^{-1}, l'accord est meilleur pour les niveaux κ 1/2 et μ 3/2, pour lesquels la participation de la fonction d'onde en l = 0 est prépondérante. L'effet de la résonance de Fermi sur les B* est difficile à évaluer ; elle est masquée par les effets de l'interaction Renner alors que pour le dédoublement K les effets étaient facilement séparables.

En fait nous avons vu que pour obtenir un bon accord entre termes spectraux calculés et expérimentaux nous avons dû introduire en plus de la distorsion deux paramètres dépendants de J supplémentaires : l'un ΔB qui montre que la valeur de B_{020} dépend de l ; l'autre A_D^* traduit une variation de l'effet du moment orbital avec la rotation.

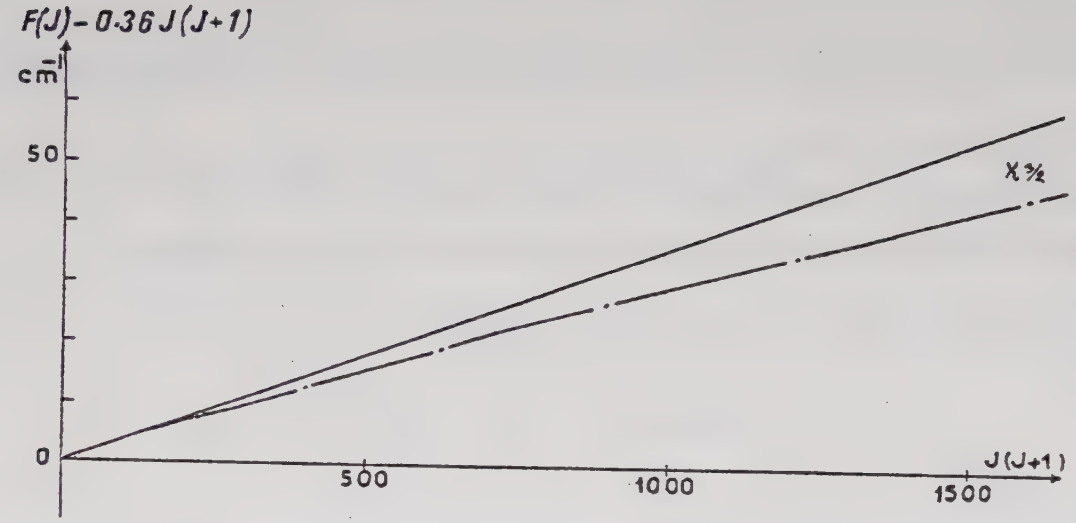
Figure IV-6 Termes spectraux en cm^{-1} calculés analytiquement (en traits continus) comparés aux termes spectraux (en traits discontinus) obtenus par diagonalisation de la matrice d'interaction correspondant au même modèle en fonction de J(J + 1)

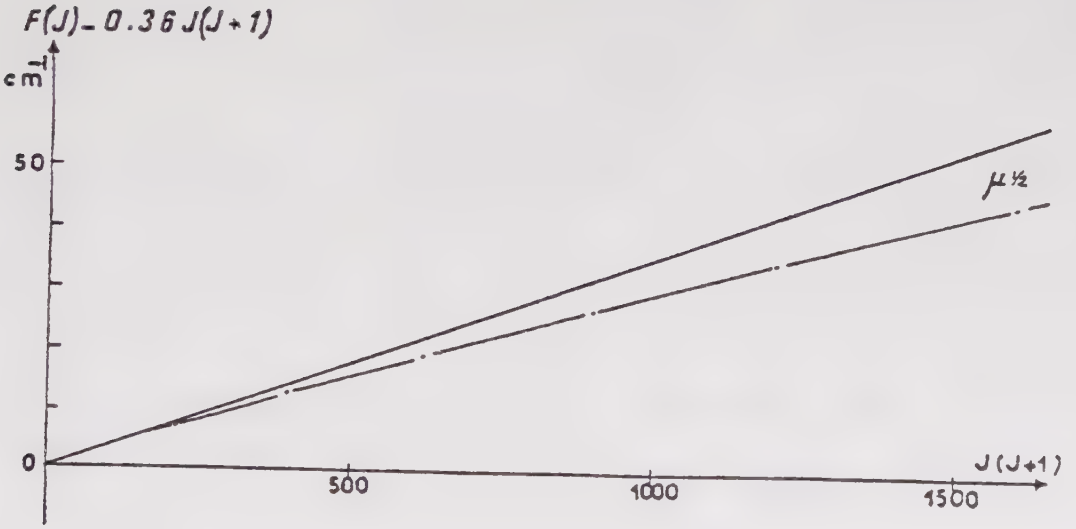
a) pour les niveaux 020 κ 1/2 et 020 μ 3/2





b) Pour les niveaux 020 κ 3/2 et 020 μ 1/2





Nous avons vu que l'introduction de ces deux paramètres peut se justifier par un traitement de perturbation au troisième ordre.

IV - ESTIMATION DES PARAMETRES VIBRONIQUES A PARTIR DES PARAMETRES EFFECTIFS

Généralement les contributions aux paramètres effectifs sont trop nombreuses et variées pour permettre la détermination de paramètres "vrais". Il est cependant possible d'estimer certains paramètres avec une précision convenable.

- D'après les expressions données dans le Chapitre III nous avons :

$$W_1^* = W_1 - \varepsilon W_2 - \frac{\varepsilon^2}{4} W_1 (1 + \sqrt{3}) - \frac{24 W_1^3}{\omega_1^2} = 23,3 \text{ cm}^{-1}$$

$$W_2^* = W_2 - \frac{\varepsilon}{2} W_1 - \frac{\varepsilon^2}{8} W_2 (1 + \sqrt{3}) - \frac{24 W_1^2 W_2}{\omega_1^2} = 0 \text{ cm}^{-1}$$

D'où nous déduirons $W_1 = 24,5 \text{ cm}^{-1}$

$W_2 = -2,1 \text{ cm}^{-1}$

La valeur effective du paramètre $\varepsilon\omega_2$ dépend de v_2 et met en jeu les paramètres d'anharmonicité g_{22} et g'_{22}.

Pour les niveaux 010 et 020 de $\tilde{X}\ ^2\Pi_g$ on a :

$$\varepsilon\omega_2^* (010) \sim \varepsilon\omega_2 + 6g'_{22} - 6\varepsilon g_{22} + \frac{1}{16}\varepsilon^3\omega_2$$

$$\varepsilon\omega_2^* (020) \sim \varepsilon\omega_2 + 9g'_{22} - 9\varepsilon g_{22} + \frac{1}{32}\varepsilon^3\omega_2$$

- L'écart expérimental entre les valeurs effectives de $\varepsilon\omega_2$ pour ces deux niveaux est de $+ 0,25 \text{ cm}^{-1}$.

On en déduit une relation entre g_{22} et g'_{22} :

$$g'_{22} - \varepsilon g_{22} = - 0{,}12 \text{ cm}^{-1}$$

et une valeur de $\varepsilon\omega_2$: - 95,9 cm^{-1}.

- L'écart entre les origines $E^*(v_2, l)$ est fonction des paramètres g_{22}, g_{22} g_K et $\varepsilon\omega_2$ et du paramètre C_F. Pour les niveaux 020 le paramètre C_F ayant la même valeur pour l = 0 et pour l = 2, on peut écrire :

$$\Delta E^*_{020} = - \frac{3}{4} \varepsilon^2 \omega_2 + 2g_{22} - 15 \varepsilon g'_{22} + 2 g_K$$

Pour les niveaux 010, en négligeant la différence entre les paramètres C_F des niveaux 010 Σ et 010 Δ on a :

$$\Delta E^*_{010} = - \frac{1}{2} \varepsilon^2 \omega_2 + 2 g_K - 6\varepsilon g'_{22}$$

Expérimentalement les valeurs de ΔE^*_{020} et ΔE^*_{010} ont été évaluées respectivement à - 14,1 cm^{-1} et - 2,61 cm^{-1}. Compte tenu de la relation entre g'_{22} et εg_{22} obtenue ci-dessus on peut déterminer les valeurs de g_{22} g'_{22} et g_K :

$$g_{22} = - 3{,}9 \text{ cm}^{-1}$$
$$g'_{22} = 0{,}6 \text{ cm}^{-1}$$
$$g_K = 2{,}7 \text{ cm}^{-1}$$

Il faut noter que la définition du paramètre g_{22} est ici différente de celle de Nielsen (1951).

Le paramètre g_{22} obtenu devra être divisé par deux pour pouvoir être comparé au paramètre g_{22} défini par Nielsen.

V - CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons montré qu'il était possible d'obtenir un excellent accord entre termes spectraux observés et calculés à condition d'introduire non seulement le dédoublement K mais aussi une valeur de $B_{v_1v_2v_3}$ différente pour chaque l et une distorsion centrifuge sur la constante de couplage spin orbite. Ayant obtenu ce bon accord nous avons pu séparer les effets de la résonance de Fermi de ceux dus à l'interaction Renner sur la structure rovibronique des niveaux 020 $^2\Pi$. En introduisant les résultats obtenus précédemment pour les niveaux 010 de l'état $\tilde{X}\ ^2\Pi_g$ et les expressions analytiques dérivées récemment par Gauyacq et Jungen (1980), nous avons pu déterminer un ensemble de valeurs pour les paramètres vibroniques $\varepsilon\omega_2$ et g_K et les paramètres d'anharmonicité g_{22} et g'_{22}. Ces valeurs devraient être confirmées par la position du niveau "unique" 020 $^2\Phi$ d'après l'analyse rotationnelle de la bande $\tilde{A}$ (020 $^2\Phi$) - $\tilde{X}$ (020 $^2\Phi$) qui n'a pas encore été identifiée dans le spectre d'émission. Un tel ensemble est déterminé pour la première fois et il serait important de le comparer à celui que l'on pourrait obtenir pour d'autres molécules.

La spectroscopie de fluorescence induite par laser a permis d'observer un grand nombre de niveaux vibroniques (mais pour deux valeurs de J seulement) de l'état $\tilde{X}\ ^2\Pi_g$ de la molécule BO_2 isoélectronique de CO_2^+. Le modèle utilisé par Russel et al (1977) pour déterminer les paramètres moléculaires était un modèle phénoménologique introduisant une variation en $v_1v_2v_3$ des paramètres $\varepsilon\omega_2$, W_1 et W_2 et une variation en K^2 de B. Notre analyse en termes de contributions au second et au troisième ordre de perturbation justifie l'introduction de certaines de ces variations : variation en v_2 et v_3 de $\varepsilon\omega_2$, variation en v_1 et v_2 de W_1 et W_2, variation en K^2 de B.

Dixon et al (1977) ont précisé les valeurs des paramètres vibroniques de BO_2. Leurs valeurs sont comparables à celles que nous avons obtenues pour CO_2^+. Toutes les données connues sur BO_2 et CO_2^+ montrent une étonnante similarité des états fondamentaux de ces deux espèces (alors que les états excités semblent assez différents). Il serait intéressant d'utiliser notre modèle pour déterminer les paramètres g_K et g'_{22} qui n'ont pas été introduits dans la description de BO_2.

L'étude de NCO par Bolman et al (1975) avait permis de déterminer les valeurs de ω_2 , $\varepsilon\omega_2$,A et B de l'état $\tilde{X}$. Cette étude portant sur les niveaux $v_2 = 0$, 1 ne faisait pas intervenir la résonance de Fermi. La structure rotationnelle des niveaux 010 $^2\Sigma$ et 010 $^2\Delta$ était décrite en introduisant les paramètres de dédoublement K ; des valeurs différentes du paramètre B pour les niveaux 010 $^2\Delta$, 010 $\kappa^2\ \Sigma^-$ et 010 $\mu^2\ \Sigma^+$ étaient obtenues.

Le modèle rovibronique que nous avons mis au point permettrait peut-être d'obtenir des valeurs plus cohérentes pour ces paramètres.

Par ailleurs Chedin (1979) a étudié l'état fondamental $^1\Sigma^+$ de CO_2. Les paramètres décrivant l'interaction de Fermi et l'interaction Coriolis, la structure vibrationnelle et la structure rotationnelle sont introduits avec des termes d'anharmonicité de degré 1, 2 et 3 en $v_1v_2v_3$ et l.

Les paramètres de CO_2 que l'on peut comparer avec ceux de CO_2^+ sont regroupés dans le Tableau VIII-1, Chapitre VIII, avec ceux déterminés pour BO_2 et NCO.

CHAPITRE V

INTERET ASTROPHYSIQUE DE L'ION CO_2^+

Les études de Barth et al (1969, 1971, 1972) et de Stewart (1972) sur les spectres recueillis par Mariner 6, 7 et 9 ont montré que les transitions $\tilde{A}^2\Pi_u - \tilde{X}^2\Pi_g$ et $\tilde{B}^2\Sigma_u^+ - \tilde{X}^2\Pi_g$ de CO_2^+ étaient les principales composantes de l'émission recueillie à une altitude de 130 à 220 km dans l'atmosphère de Mars.

Le rapport des intensités observées est d'environ 3. Ce rapport d'intensité dépend d'une part du rendement quantique d'émission de chacun des états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$ de CO_2^+, d'autre part de la population relative de ces deux états.

Si le premier facteur ne dépend que de l'ion CO_2^+ le second dépend également de la composition chimique et physique (flux de photons et d'électrons de différentes énergies) de l'atmosphère de Mars.

Il s'agit donc de construire un modèle de description de l'atmosphère de Mars, en s'appuyant sur les connaissances acquises grâce aux sondes, tel que l'on puisse calculer le rapport des intensités observées pour les transitions $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ et $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$ compte tenu de la structure et de la dynamique de l'ion CO_2^+.

I - MECANISMES D'EXCITATION DE CO_2^+ DANS SES ETATS $\tilde{A}$ ET $\tilde{B}$

Plusieurs mécanismes ont été proposés, en particulier par Dalgarno et al (1970, 1971) pour rendre compte de la présence de l'ion CO_2^+, excité dans ses états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$:

1/ La photoionisation par les radiations solaires :

$$CO_2 + h\nu \ (\lambda \leq 716 \text{ Å}) \rightarrow CO_2^+ \ (\tilde{A}^2\Pi_u) + e^-$$

$$CO_2 + h\nu \ (\lambda \leq 686 \text{ Å}) \rightarrow CO_2^+ \ (\tilde{B}^2\Sigma_u^+) + e^-$$

Pour évaluer quantitativement l'importance de ce mécanisme il est nécessaire de connaître :

- la concentration en CO_2
- le spectre du soleil incident sur Mars
- la section efficace totale de photoionisation en fonction de l'énergie du rayonnement
- les rapports de branchements photo-électroniques.

2/ L'impact photo-électronique de CO_2 :

$$CO_2 + e^- \ (E \geq 17{,}3 \text{ eV}) \rightarrow CO_2^+ \ (\tilde{A}^2\Pi_u) + 2\ e^-$$

$$CO_2 + e^- \ (E \geq 18{,}1 \text{ eV}) \rightarrow CO_2^+ \ (\tilde{B}^2\Sigma_u^+) + 2\ e^-$$

L'importance de ce mécanisme dépend :

- de la concentration en CO_2
- de la concentration en électrons
- du spectre d'énergie des électrons sur Mars
- de la section efficace totale de collision
- des sections efficaces partielles de chaque état.

3/ La photo-excitation de CO_2^+ :

$$CO_2^+ \ (\tilde{X}^2\Pi_g) + h\nu \ (2800 < \lambda \text{ Å} < 3607) \rightarrow CO_2^+ \ (\tilde{A}^2\Pi_u)$$

$$CO_2^+ \ (\tilde{X}^2\Pi_g) + h\nu \ (2800 < \lambda \text{ Å} < 2900) \rightarrow CO_2^+ \ (\tilde{B}^2\Sigma_u)$$

L'importance de ce mécanisme dépend :

- de la concentration en CO_2^+
- du spectre du soleil incident
- des sections efficaces d'absorption de CO_2^+

Dans chacun de ces mécanismes d'excitation interviennent des paramètres décrivant l'atmosphère de Mars (concentration des espèces, flux) que seule l'observation sur place permettra de préciser et des paramètres propres à CO_2^+ (sections efficaces) qui peuvent être améliorés grâce à la précision croissante des techniques expérimentales.

Dalgarno et al (1970, 1971) ont calculé, en faisant certaines hypothèses, la contribution de chacun de ces mécanismes d'excitation pour rendre compte de l'intensité d'émission observée pour chacune des transitions $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ et $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$.

Nous allons tout d'abord rappeler la définition des paramètres décrivant la photoionisation, l'impact électronique et la fluorescence. Nous indiquerons ensuite les différentes approximations faites par Dalgarno et al (1971) pour obtenir ces différents paramètres et nous montrerons comment les informations plus récemment obtenues sur la structure de CO_2^+, en particulier grâce aux techniques décrites au Chapitre I, conduisent à remettre en cause ces approximations (Leach, 1978).

II - DEFINITION DES PARAMETRES DECRIVANT LA PHOTOIONISATION, L'IONISATION PAR IMPACT ELECTRONIQUE ET L'EMISSION

II-1 - La photoionisation

- Le rendement quantique de photoionisation s'écrira :

$$\Phi_A = \frac{\text{nombre de } CO_2^+ \text{ formés}}{\text{nombre de photons absorbés par } CO_2}$$

- La section efficace d'absorption ionisante d'un état i, $\sigma_A(i)$, est la surface de l'échantillon de molécules qu'il faut considérer pour rendre compte du nombre de molécules ionisées dans cet état i (par unité de temps et par unité de volume) par un faisceau incident d'intensité I par unité de surface, pour une concentration donnée de molécules initiale et pour un rendement quantique d'absorption Φ_A :

$$\underset{(t^{-1}\,L^{-3})}{\text{nombre de } CO_2^+ \text{ formés dans l'état i}} = \underset{(t^{-1}\,L^{-2})}{\Phi_A \cdot I} \cdot \underset{(L^2)}{\sigma_A(i)} \cdot \underset{(L^{-3})}{\text{concentration de } CO_2}$$

- Le rapport de branchement photo-électronique décrit la proportion d'ions CO_2^+ formés dans un état j donné.

$$f(j) = \frac{\text{nombre de } CO_2^+ \text{ formés dans l'état j}}{\text{nombre de } CO_2^+ \text{ formés}}$$

Ces paramètres peuvent dépendre de l'énergie des photons incidents.

II-2 - Ionisation par impact électronique

Le nombre de collisions donnant lieu à l'ionisation par unité de temps et par unité de volume s'écrit :

$$\underset{(T^{-1}\,L^{-3})}{n} = \underset{(LT^{-1})}{\bar{v}} \cdot \underset{(L^{2})}{\sigma_c} \cdot \underset{(L^{-3})}{n_{e^-}} \cdot \underset{(L^{-3})}{n_{CO_2}}$$

$\bar{v}$ étant la vitesse moyenne du flux d'électrons, n_{e^-} le nombre d'électrons par unité de volume, n_{CO_2} le nombre de molécules CO_2 par unité de volume ; σ_c est la section efficace de collision.

On peut définir des sections efficaces partielles décrivant le nombre de collisions conduisant à la formation de CO_2^+ dans un état électronique déterminé.

II-3 - Emission

On définira :

- L'efficacité de fluorescence $\eta(j)$ de l'état j de CO_2^+

$$\eta(j) = \frac{\text{nombre de photons émis par l'état j de } CO_2^+}{\text{nombre total de } CO_2^+ \text{ formés}}$$

- Le rendement quantique de fluorescence $\Phi_F(j)$ de l'état j :

$$\Phi_F(j) = \frac{\text{nombre de photons émis par l'état j de } CO_2^+}{\text{nombre de } CO_2^+ \text{ formés dans l'état j}}$$

et on notera que $\Phi_F(j) = \frac{\eta(j)}{f(j)}$

où f(j) est le rapport de branchement précédemment défini.

- On pourra également définir une section efficace de fluorescence de l'état j par rapport à la section efficace d'absorption de l'état j :

$$\sigma_F(j) = \sigma_A(j) \cdot \frac{\text{nombre de photons émis par l'état j}}{\text{nombre de photons absorbés}}$$

- La force d'oscillateur de la transition $j \to X$ est :

$$f_{jx} = \frac{\mu c}{8\Pi^2 e^2 \nu_{jx}^2} \cdot \frac{1}{\tau_j}$$

où μ et e sont la masse et la charge de l'électron, ν_{jx} la fréquence de la transition jX et τ_j la durée de vie radiative de l'état j.

III - LES HYPOTHESES INITIALES DE DALGARNO

En ce qui concerne les paramètres décrivant l'atmosphère de Mars (concentrations des espèces et flux) les hypothèses suivantes ont été faites par Dalgarno et al (1971) :

a) la seule espèce moléculaire présente est CO_2 en faible concentration,

b) la seule espèce ionique présente est CO_2^+,

c) la concentration en électrons est égale à la concentration totale en ions, c'est-à-dire à la concentration en CO_2^+,

d) la valeur du flux solaire est une valeur moyenne déduite des observations de Mariner 6,

e) le flux d'électrons est faible en accord avec les hypothèses précédentes : les électrons ne peuvent venir que de la photoionisation de CO_2 seule espèce présente ; pour que ces électrons aient une énergie suffisante pour provoquer à leur tour l'ionisation de CO_2 il faudrait que les photons incidents qui leur donnent naissance aient une longueur d'onde $\sim$ 400 Å ; le flux solaire étant faible dans cette région énergétique et la section efficace d'absorption de

---

Une section efficace s'exprime souvent en barn : 1 barn = 10^{-24} cm^2

TABLEAU V-1

Résumé des hypothèses de Dalgarno - résultats comparés de Dalgarno et Degges (1971) et Leach (1978) pour l'évaluation des intensités d'émission des transitions $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ et $\tilde{B}$-$\tilde{X}$ pour les différents mécanismes

Mécanisme	Données disponibles utilisées par Dalgarno	Renseignements directement obtenus	Approximations nécessaires	Intensité d'émission calculée par Dalgarno	Intensité d'émission calculée par Leach
Photoionisation	Sections efficaces totales d'absorption (Nakata, 1965 ; Cairns, 1965 ; Cook, 1966 ; Dibeler, 1967)	Populations relatives de $\tilde{A}$, $\tilde{B}$ et $\tilde{C}$ obtenues par absorption	• $\tilde{C}$ se désactive vers $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$ • Pas de désactivation collisionnelle • Pas de couplage $\tilde{A}/\tilde{B}$ ($\Phi_F(\tilde{A}) = \Phi_F(\tilde{B}) = 1$)	$\tilde{A}$-$\tilde{X}$: 3,6 kR	4,8 kR
	Rapports de branchements pour λ = 584 Å (Bahr, 1969)		Rapports de branchement indépendants de λ	$\tilde{B}$-$\tilde{X}$: 4,7 kR	2,4 kR
	Probabilités relatives de peuplement de $\tilde{A}$ (Turner et May, 1967)				
Impact photoélectronique	Sections efficaces totales de collision (Rapp, 1965)	Sections efficaces de fluorescence		$\tilde{A}$-$\tilde{X}$: 0,9 kR	0,9 kR
	Intensités d'émission de $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ et $\tilde{B}$-$\tilde{X}$			$\tilde{B}$-$\tilde{X}$: 0,3 kR	0,7 kR
	Distribution vibrationnelle d'excitation (Mc Conkey, 1968 ; Nishimura, 1968)				
Photoexcitation	Durées de vie radiatives apparentes de $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$ (Hesser, 1968)	Forces d'oscillateur de $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ et $\tilde{B}$-$\tilde{X}$	Pas de couplage $\tilde{A}/\tilde{B}$	$\tilde{A}$-$\tilde{X}$: 15,5 kR	3,1 kR
	Probabilités relatives des bandes de $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ en émission (Poulizac, 1967)	Populations relatives des niveaux émetteurs	Pas de désactivation collisionnelle de $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$	$\tilde{B}$-$\tilde{X}$: 1,6 kR	0,3 kR

CO_2 petite pour cette longueur d'onde, peu d'électrons d'énergie suffisante seront donc présents.

En ce qui concerne les paramètres décrivant la structure et la dynamique de CO_2^+, le tableau V-1 indique, pour chacun des mécanismes envisagés, les données expérimentales disponibles initialement et les approximations faites par Dalgarno et Degges (1971) pour calculer les intensités des émissions $\tilde{A} - \tilde{X}$ et $\tilde{B} - \tilde{X}$ ou les peuplements des états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$: si les données expérimentales dont on dispose ne concernent que l'émission ou que l'absorption, il est nécessaire de supposer que le rapport des populations des états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$ obtenu par l'absorption est égal au rapport des populations des états émetteurs donc qu'il n'y a pas de transfert de population entre les états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$.

D'autre part les rapports de branchement seront supposés indépendants de la longueur d'onde excitatrice ; Dalgarno et Degges ont utilisé les rapports de branchement de Bahr et al (1969) mesurés pour une longueur d'onde excitatrice $\lambda = 584$ Å (soit 21,21 eV) qui permet de peupler les états $\tilde{X}^2\Pi_g$ (13,77 eV) $\tilde{A}^2\Pi_u$ (17,31 eV), $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ (18,08 eV) et $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$ (19,36 eV) de CO_2^+.

L'état C peuplé par absorption sera supposé se dépeupler au profit des états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$ dans un rapport de 4 à 1, et la désactivation collisionnelle des états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$ sera négligée.

IV - ANALYSE DES HYPOTHESES ET DONNEES INITIALES

- Les sondes Viking 1 et 2 ont permis d'évaluer la concentration en CO_2 à 5.10^{10} cm^{-3} à 130 km d'altitude sur Mars (Nier et Mc Elroy, 1976), justifiant ainsi l'hypothèse d'absence de désactivation collisionnelle de $\tilde{A}$ et de $\tilde{B}$. Ces sondes ont permis par ailleurs de montrer que la concentration en CO_2^+ ne représente que 20 % de la concentration totale en ions.

- Bahr et al (1972) ont mis en évidence bien qu'avec une faible résolution une variation des rapports de branchement de photoionisation en fonction de la longueur d'onde excitatrice entre 584 et 720 Å ; d'autre part Potts et Williams

(1974) ont montré que pour $\lambda < 500$ Å les rapports de branchement peuvent être sensiblement modifiés du fait de l'excitation de niveaux plus énergétiques de CO_2^+. Leach (1978) a utilisé les rapports de branchement de Samson (1977) mesurés pour $\lambda = 584$ Å par spectroscopie photo-électronique de seuil : plus précis que ceux de Bahr et al (1969) utilisés par Dalgarno et Degges ils sont plus fiables pour décrire correctement le rapport des populations de $\tilde{A}$ et de $\tilde{B}$.

- Eland (1972) et Eland et Berkowitz (1977) ont montré par la technique de coïncidence photon-photoélectron que l'état $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$ était complètement prédissocié ; cet état ne peut donc pas contribuer, comme Dalgarno l'avait supposé, aux peuplements des états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$.

- En l'absence de couplage entre les états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$ le rapport des branchements photo-électroniques qui donnent la population initiale des états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$ conduirait, si l'on tient compte des coefficients de probabilité des transitions $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ et $\tilde{B}$-$\tilde{X}$, à un rapport d'intensité d'émission $\frac{\tilde{A}-\tilde{X}}{\tilde{B}-\tilde{X}} \sim 1,7$ (Leach, non publié).

  Or le rapport observé est d'environ 2,2 (Wauchop et Broida, 1971 ; Lee et Judge, 1972 ; Gentieu et Mentall, 1976 ; Eland et al, 1976) si on attribue à la transition $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ la fluorescence de $\lambda > 3000$ Å et à la transition $\tilde{B}$-$\tilde{X}$ la fluorescence de $2800 \leq \lambda \leq 2900$ Å. L'éventualité d'un couplage qui serait non radiatif entre les états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$ de même parité u, couplage suggéré par Samson et Gardner (1973), a fait l'objet d'une simulation théorique sur une molécule diatomique hypothétique (Leach et al, 1977) montrant que ce couplage affecterait peu les rapports de branchement mais modifierait considérablement les intensités d'émission.

  L'existence d'un couplage entre les états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$ rend incorrecte l'utilisation par Dalgarno et Degges des données relatives à l'émission dans l'évaluation de l'importance du mécanisme de photo-excitation ; la concentration en ions CO_2^+ intervenant dans ce mécanisme étant par ailleurs à modifier ainsi que nous l'avons vu précédemment. Ce couplage implique d'autre part des rendements quantiques de fluorescence de $\tilde{A}$ et de $\tilde{B}$ différents de 1.

V - AMELIORATION DU MODELE DE DALGARNO

Eland et al (1976) par des expériences de coïncidence entre les photoions, formés par un rayonnement de λ = 584 Å, et les photons émis par les états excités $\tilde{A}$ ou $\tilde{B}$ de ces ions ont mesuré d'une part l'efficacité totale de fluorescence $\eta(\tilde{A} + \tilde{B})$ et l'efficacité de fluorescence $\eta(\tilde{A})$ de l'état $\tilde{A}$ en recueillant sélectivement la fluorescence de $\lambda \geq 3000$ Å attribuée à la transition $\tilde{A}$-$\tilde{X}$. L'efficacité de fluorescence $\eta(\tilde{B})$ de l'état $\tilde{B}$ est obtenue par différence. En utilisant les rapports de branchement $f(\tilde{A})$ et $f(\tilde{B})$ de Samson (1977) les rendements quantiques de fluorescence Φ_F $(\tilde{A} + \tilde{B})$, Φ_F $(\tilde{A})$ et Φ_F $(\tilde{B})$ ont été calculés. Le rapport Φ_F $(\tilde{A} + \tilde{B})$ étant peu différent de 1 les valeurs de Φ_F $(\tilde{A})$ = 1,77 et Φ_F $(\tilde{B})$ = 0,54 obtenues, qui traduisent le dépeuplement de l'état $\tilde{B}$ au profit de l'état $\tilde{A}$ permettent d'améliorer l'évaluation de l'importance du mécanisme de photoionisation.

Le Tableau V-1 donne les intensités des transitions $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ et $\tilde{B}$-$\tilde{X}$ évaluées pour chacun des mécanismes par Leach (1978) en utilisant ces valeurs des rendements quantiques de fluorescence. La prédissociation de l'état $\tilde{C}$ et l'évaluation de la concentration en CO_2^+ due aux sondes Viking ont également été prises en considération dans ces calculs. Les rapports de branchement de Samson (1977) [$f(\tilde{X})$ = 0,31 ; $f(\tilde{A})$ = 0,25 ; $f(\tilde{B})$ = 0,39 ; $f(\tilde{C})$ = 0,05] ont dans ces calculs remplacé ceux de Bahr et al (1969) [$f(\tilde{X})$ = 0,28 ; $f(\tilde{A})$ = 0,22 ; $f(\tilde{B})$ = 0,38 ; $f(\tilde{C})$ = 0,12] et les sections efficaces de fluorescence mesurées par Ajello (1971) [$\sigma(\tilde{A})$ = 75 Mb ; $\sigma(\tilde{B})$ = 53 Mb] ont remplacé celles de Mc Conkey et al (1968) [$\sigma(\tilde{A})$ = 74,4 Mb ; $\sigma(\tilde{B})$ = 22,4 Mb].

Pour améliorer ce modèle il faudrait tenir compte de la variation des rapports de branchements en fonction de la longueur d'onde excitatrice (il existe des mesures récentes des sections efficaces d'émission apparente pour les transitions $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ et $\tilde{B}$-$\tilde{X}$: Carlson et al, 1973 ; Gentieu et Mentall, 1976, dans le domaine 175 à 750 Å pour la longueur d'onde excitatrice) ; mais aussi pouvoir préciser pour les différents niveaux vibrationnels des états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$ les paramètres d'émission et d'absorption propres à chacun des états séparément.

En absorption, Leach et al (1977) ayant montré que le couplage affecterait peu les rapports de branchement, les probabilités relatives de peuplement des niveaux v_1 = 0-5 de l'état $\tilde{A}$ déterminées par spectroscopie photo-électronique ou par

impact électronique et utilisées par Dalgarno et Degges peuvent être considérées comme valables. Ces probabilités sont données Tableau V-2.

En émission, l'attribution des bandes de la transition $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ par Poulizac et Oufay (1967) serait à revoir compte tenu de l'analyse vibronique complète des états $\tilde{A}$ et $\tilde{X}$. Les intensités de ces bandes ne permettant pas de toute façon d'obtenir la population des états émetteurs si les durées de vie utilisées sont des durées de vie radiatives apparentes, comme le sont celles de Hesser (1968) utilisées par Dalgarno et Degges. Pour évaluer l'importance du mécanisme de photo-excitation il apparaît nécessaire d'étudier de façon précise le couplage entre les états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$.

VI - ETUDE DU COUPLAGE ENTRE $\tilde{A}$ ET $\tilde{B}$

La technique de coïncidence entre les photons émis par l'ion excité (obtenu par photoionisation par λ = 584 Å) et les photo-électrons analysés en énergie permet de reconnaître par quel niveau de l'état $\tilde{A}$ ou de l'état $\tilde{B}$ ces photons sont émis. Cette technique permet de déterminer les rendements quantiques de fluorescence et les durées de vie de chaque niveau "pur" attribué.

Le Tableau V-3 donne les rendements quantiques de fluorescence et les durées de vie des premiers niveaux v'00 des états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$ de CO_2^+ déterminés par Maier et Thommen (1980) et par Schlag et al (1977). Les rendements quantiques de fluorescence des niveaux v = 0-4 de l'état $\tilde{A}$ "pur" sont tous égaux à 1, mais il n'en est pas de même pour les niveaux v = 1 et v = 2 de l'état $\tilde{B}$. Ceci laisse supposer une désactivation non radiative de ces niveaux, ce qui est confirmé par la mesure des durées de vie de ces niveaux. La constante de force non radiative k_{nr} que l'on peut calculer par les relations

$$\Phi_F = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad \text{et} \quad \tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}}$$

augmente en effet de 0 pour v = 0, à $0{,}019.10^9 s^{-1}$ pour v = 1, à $0{,}034.10^9 s^{-1}$ pour v = 2. Elle peut être due à un couplage non radiatif avec les états très excités de l'état $\tilde{X}$. La fluorescence de $\lambda > 3300$ Å attribuée habituellement à la transition

TABLEAU V-2

Probabilités relatives de peuplement des niveaux vibrationnels $v_1 = 0\text{-}5$ de l'état $\tilde{A}^2\Pi_u$ de $^{12}CO_2^+$

v_1	(a)	(b)	(c)	(d)
0	0,08	0,082	0,08	0,09
1	0,18	0,180	0,20	0,21
2	0,20	0,275	0,23	0,20
3	0,22	0,180	0,21	0,23
4	0,16	0,125	0,13	0,21
5	0,12	0,94	0,08	0,06

(a) Photoionisation : Dalgarno et Degges (1971)

(b) Photoionisation : Brundle et Turner (1969)

(c) Photoionisation : Frost et al (1973)

(d) Impact électronique : Nishimura (1966) et Mc Conkey et al (1968)

TABLEAU V-3

Rendements quantiques de fluorescence et durées de vie des niveaux vibrationnels de CO_2^+ dans les états $\tilde{A}^2\Pi_u$ et $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ obtenus par la technique de coïncidence photo-électronique

	v_1	Φ_F (a)	Φ_F (b)	τ_{ns} (a)	τ_{ns} (b)
$\tilde{A}$	0	1,00 ± 0,05	1,0	124 ± 6	102 ± 8
	1	0,98 ± 0,05	1,13	122 ± 6	100 ± 8
	2	0,98 ± 0,05	0,96	124 ± 6	102 ± 8
	3	1,00 ± 0,05	1,06	124 ± 6	113 ± 10
	4	0,99 ± 0,05		124 ± 6	
$\tilde{B}$	0	1,00 ± 0,05		140 ± 7	138 ± 12
		(0,36 ± 0,04)*	0,34*		
	1	0,78 ± 0,04		118 ± 6	
		(0,23 ± 0,04)*			
	2	0,59 ± 0,09		120 ± 18	

(a) Maier et Thommen (1980)

(b) Schlag et al (1977)

* Mesuré pour $\lambda > 3300$ Å

$\tilde{A}$-$\tilde{X}$, a été aussi mesurée en coïncidence avec l'ion CO_2^+ formé dans les niveaux $v_1' = 0$ et 1 de l'état $\tilde{B}$. Le rendement de fluorescence correspondant est marqué d'un * dans le Tableau V-3. Il met en évidence un dépeuplement des niveaux v = 0 et v = 1 de l'état $\tilde{B}$ vers l'état $\tilde{A}$; le dépeuplement étant plus grand pour le niveau v = 0 que pour le niveau v = 1.

Plus récemment Johnson et al (à publier), en excitant sélectivement par laser le niveau 000 de l'état $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ de CO_2^+, recueillent une émission de fluorescence de $\lambda > 3300$ Å c'est-à-dire dans une région habituellement attribuée à la transition $\tilde{A}$-$\tilde{X}$. Ce déplacement vers le rouge a été trouvé indépendant de la pression, donc n'est pas dû à un processus collisionnel. Il confirme donc le dépeuplement du niveau 000 de l'état $\tilde{B}$ au profit de l'état $\tilde{A}$.

Cette perturbation du niveau 000 de l'état $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ apparaît également dans l'analyse rotationnelle des spectres d'émission à haute résolution de la bande 000-000 de la transition $\tilde{B}$-$\tilde{X}$: Bueso-Sanllehi (1941) avait analysé cette bande sans toutefois pouvoir attribuer les raies correspondant aux J petits (< 20.5). D. Gauyacq (1975) a repris cette analyse et a pu mettre en évidence une forte perturbation pour les premiers niveaux rotationnels. Cette perturbation affectait à la fois les niveaux e et f. Le recouvrement important des raies rendait cette analyse difficile. Les spectres à basse température récemment obtenus vont permettre une analyse plus sûre des premiers niveaux rotationnels (Carrington ; Tuckett ; Rostas à publier).

D'autre part Leach et al (1978), à l'aide de la méthode de coïncidence photoions-photons mise au point par Eland et al (1976), ont étudié les espèces isotopiques $^{12}C^{18}O_2^+$ et $^{13}CO_2^+$. Les rendements de fluorescence apparents des états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$ ainsi calculés (Tableau V-4) en supposant les rapports de branchement identiques pour les différents isotopes montre que le couplage entre ces deux états est plus faible pour les espèces isotopiques.

L'étude en spectroscopie d'émission à haute résolution de la bande 010-010 de la transition $\tilde{B}$-$\tilde{X}$ dans les espèces isotopiques $^{12}CO_2^+$ et $^{13}CO_2^+$, récemment menée au laboratoire (Gauyacq et al, 1979), n'a pas mis en évidence de perturbations spectrales.

Afin de préciser le rôle de l'état $\tilde{A}$ dans la perturbation de l'état $\tilde{B}$ nous avons entrepris d'une part l'analyse rotationnelle de la bande 100-000 de la

TABLEAU V-4

Efficacités de fluorescence et rendements quantiques de fluorescence apparents des espèces isotopiques de CO_2^+

	$^{12}C^{16}O_2^+$	$^{13}C^{16}O_2^+$	$^{12}C^{18}O_2^+$
$\eta_F(\tilde{A} + \tilde{B})$	0,64 ± 0,01	0,64 ± 0,01	0,64 ± 0,01
$\eta_F(\tilde{A})$	0,44 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,40 ± 0,01
$\eta_F(\tilde{A})$	0,20 ± 0,02	0,27 ± 0,02	0,24 ± 0,02
$f(\tilde{A})$*	0,249 ± 0,009	0,249 ± 0,009	0,249 ± 0,009
$f(\tilde{B})$*	0,394 ± 0,011	0,394 ± 0,011	0,394 ± 0,011
$\Phi_F(\tilde{A} + \tilde{B})$	∿ 1	∿ 1	∿ 1
$\Phi_F(\tilde{A})$	1,77 ± 0,11	1,49 ± 0,09	1,61 ± 0,10
$\Phi_F(\tilde{B})$	0,51 ± 0,06	0,69 ± 0,07	0,61 ± 0,07
$\eta(\tilde{A})/\eta(\tilde{B})$	2,2 ± 0,30	1,37 ± 0,15	1,67 ± 0,19

* Samson (1977)

transition $\tilde{B}$-$\tilde{X}$ de $^{12}CO_2^+$, d'autre part l'analyse rotationnelle de la bande 000-000 des transitions $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ et $\tilde{B}$-$\tilde{X}$ de $^{13}CO_2^+$.

L'importance relative des perturbations dans les niveaux 000 et 100 de l'état $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ de $^{12}CO_2^+$ sera à comparer aux rendements quantiques de fluorescence de ces niveaux mesurés par Maier et Thommen (1980) pour une longueur d'onde de fluorescence recueillie > 3300 Å (voir Tableau V-3), et la comparaison entre les perturbations affectant le niveau 000 de l'état $\tilde{B}$ des espèces $^{12}CO_2^+$ et $^{13}CO_2^+$ pourra être confrontée aux rendements quantiques de fluorescence apparents des états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$ mesurés par Leach et al (1978) pour les deux espèces isotopiques (voir Tableau V-4).

CHAPITRE VI

ETUDE DU NIVEAU 100 DE L'ETAT $\tilde{B}\ ^2\Sigma_u^+$
DETERMINATION DE LA FREQUENCE ν_1 DE L'ETAT $\tilde{B}$

Nous avons déjà vu sur le spectre à moyenne résolution que la transition $\tilde{B} - \tilde{X}$ était très localisée autour de 2900 Å. En effet l'analyse de la bande 000-000 par Bueso-Sanllehi (1941) puis par Gauyacq et al (1975) a montré que les états $\tilde{B}$ et $\tilde{X}$ ont une géométrie très semblable. On s'attend donc, d'après le principe de Franck-Condon, à observer dans la même région d'autres bandes en $\Delta v = 0$.

Les quatre sous-bandes correspondant à l'excitation d'un quantum de la vibration de pliage dans les états $\tilde{B}$ et $\tilde{X}$ ont récemment été repérées et analysées dans cette région (Gauyacq et al, 1979). Après ces analyses il reste un certain nombre de raies non attribuées qui doivent appartenir à la bande 100-100 et peut-être, pour les plus faibles, à la bande 200-200.

La troisième bande ($\tilde{X}\ CO_2 \longrightarrow \tilde{B}\ CO_2^+$) du spectre photo-électronique de CO_2 (Eland, 1968, Potts et Fattahallah, 1980) présente en effet, en plus de la bande correspondant au niveau 000 de $\tilde{B}\ \Sigma_u^+$, une bande d'intensité moitié qui a été attribuée au niveau 100 et une bande à peine visible que l'on peut attribuer au niveau 200. L'attribution de la seconde bande (au niveau 100) conduit à une évaluation de la fréquence ν_1 soit $\nu_1 = 1279 \pm 1 cm^{-1}$. La durée de vie de ce niveau a été évaluée à $\sim$ 118 ns par Maier et Thommen (1980), voir Chapitre V).

I - STRUCTURE ATTENDUE POUR LA BANDE 100-100 DE $\tilde{B} - \tilde{X}$

Nous avons vu dans le Chapitre IV que la structure vibronique du niveau 100 de $\tilde{X}\ ^2\Pi_g$ est complexe et ne peut être dissociée de celle du niveau 020.

L'analyse de la bande 100-100 de $\tilde{B} - \tilde{X}$ n'a pu être envisagée qu'à la suite de la détermination des termes spectraux des niveaux 100/020 à partir de l'analyse des bandes v'00 - 100/020 de la transition $\tilde{A} - \tilde{X}$ décrite précédemment.

Compte tenu de la valeur approximative de ν_1 et de la position maintenant bien connue des niveaux 100/020, on s'attend à observer selon la Fig. VI-1 trois têtes séparées de 138 et 46,5 cm^{-1} correspondant aux sous-bandes intenses $^2\Sigma_u^+$ 100 - $^2\Pi_g$ 100 1/2, $^2\Sigma_u^+$ 100 - $^2\Pi_g$ 020 κ 3/2 et $^2\Sigma_u^+$ 100 - $^2\Pi_g$ 100 3/2 et peut-être trois autres têtes correspondant aux sous-bandes d'intensité plus faible $^2\Sigma_u^+$ 100 - $^2\Pi_g$ 020 κ 1/2, $^2\Sigma_u^+$ 100 - $^2\Pi_g$ 020 μ 1/2 et $^2\Sigma_u^+$ 100 - $^2\Pi_g$ 020 μ 3/2 en pointillés sur la Figure VI-1. La Figure VI-1 compare également les énergies des transitions $\tilde{B}$ 100 - $\tilde{X}$ 100 et $\tilde{B}$ 000 - $\tilde{X}$ 000.

Les sous-bandes de plus faible énergie des bandes 000-000 et 100-100 sont presque totalement superposées ; par contre les deux autres sous-bandes d'intensité importante de la bande 100-100/020 apparaissent de part et d'autre de la sous-bande $^2\Sigma_u^+$ - $^2\Pi_g$ 3/2 de la bande 000-000 et sont donc plus faciles à analyser.

Chacune des sous-bandes est constituée de six branches ainsi que le montre le schéma d'une transition $^2\Sigma_u^+$ - $^2\Pi_g$ donné au Chapitre I.

L'analyse rotationnelle de l'ensemble des niveaux 100/020 de l'état $\tilde{X}\ ^2\Pi_g$ nous a apporté une connaissance précise des écarts énergétiques entre les différents termes spectraux rotationnels de ces niveaux. Ces écarts vont apparaître en tant que différences entre raies de la bande $^2\Sigma_u^+$ 100 - $^2\Pi_g$ 100/020 suivant le schéma VI-2. Il faut noter que les seules différences $\Delta_2 F_e''(J) = F_e''(J+1) - F_e''(J-1)$ et $\Delta_2 F_f''(J') = F_f''(J'+1) - F_f''(J'-1)$ pour lesquelles $J - \frac{1}{2}$ est impair et $J' - \frac{1}{2}$ est pair sont accessibles expérimentalement par l'analyse d'une transition $^2\Pi$ - $^2\Pi$ d'une molécule symétrique (voir schéma d'une telle transition dans le Chapitre I).

Les différences $\Delta_2 F_e''$ apparaissent entre les raies

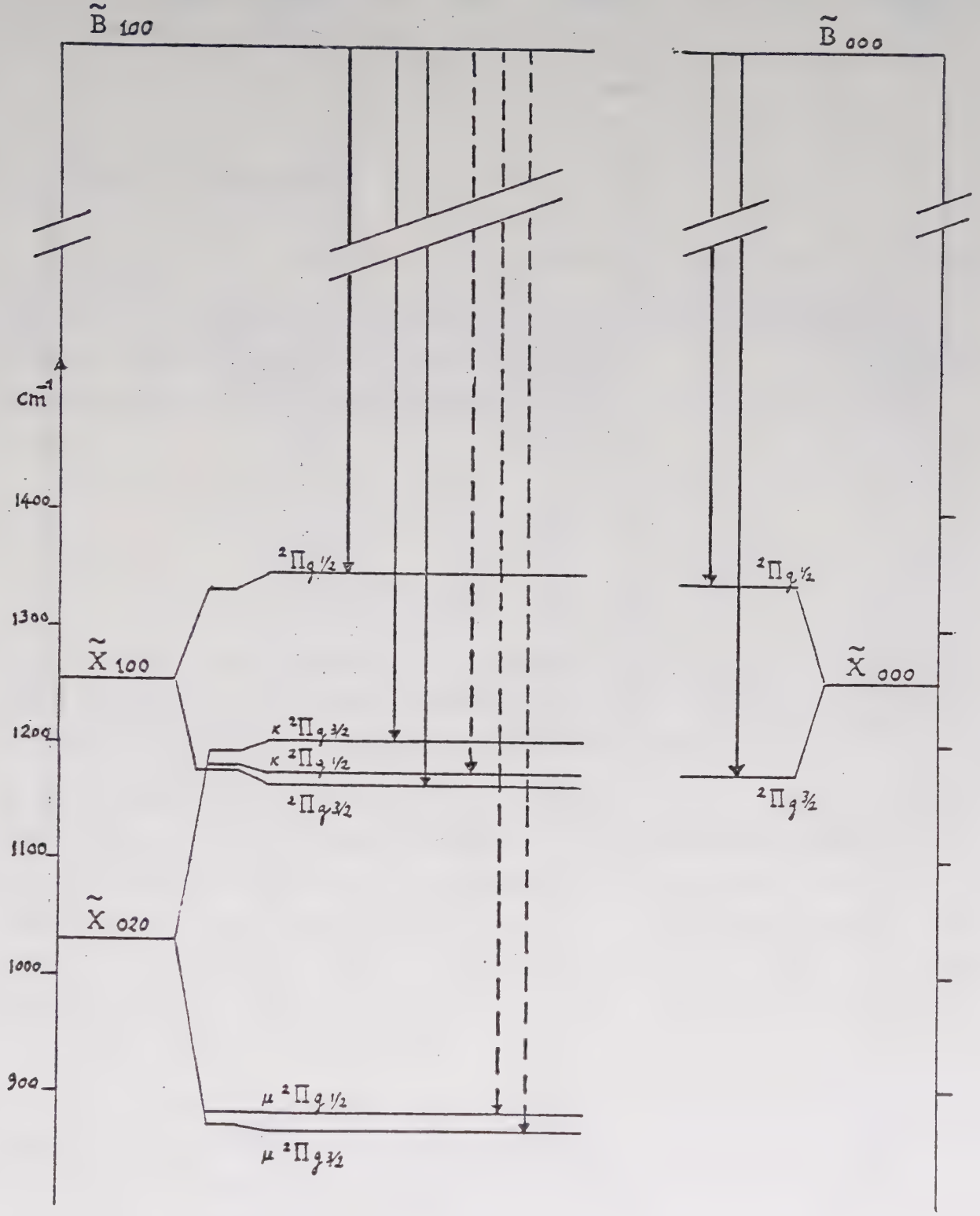
$$^QR_{12}(J-1) \text{ et } ^QP_{12}(J+1) \text{ pour la sous-bande de } P = 1/2$$
$$\text{et } R_1(J-1) - P_1(J+1) \text{ pour les sous-bandes de } P = 3/2$$

et les différences $\Delta_2 F_f''$ apparaissent entre les raies

$$R_2(J'-1) - P_2(J'+1) \text{ pour les sous-bandes de } P = 1/2$$
$$\text{et } ^SR_{21}(J'-1) - ^QP_{21}(J'+1) \text{ pour les sous-bandes de } P = 3/2$$

Cependant, dans le domaine où les valeurs des termes spectraux expérimentaux (F_e pour $J - \frac{1}{2}$ pairs et F_f pour $J - \frac{1}{2}$ impairs) et les valeurs calculées, à l'aide du modèle décrit dans le Chapitre III, étaient en bon accord, nous avons pu utiliser les termes spectraux calculés pour chaque J et en déduire les différences $F_e(J+1) - F_e(J)$ pour chaque J. Ces différences apparaissent en pointillés sur la Figure VI-2.

Figure VI-1 Sous-bandes observables pour la bande 100 - 100/020 de $\tilde{B}$ - $\tilde{X}$



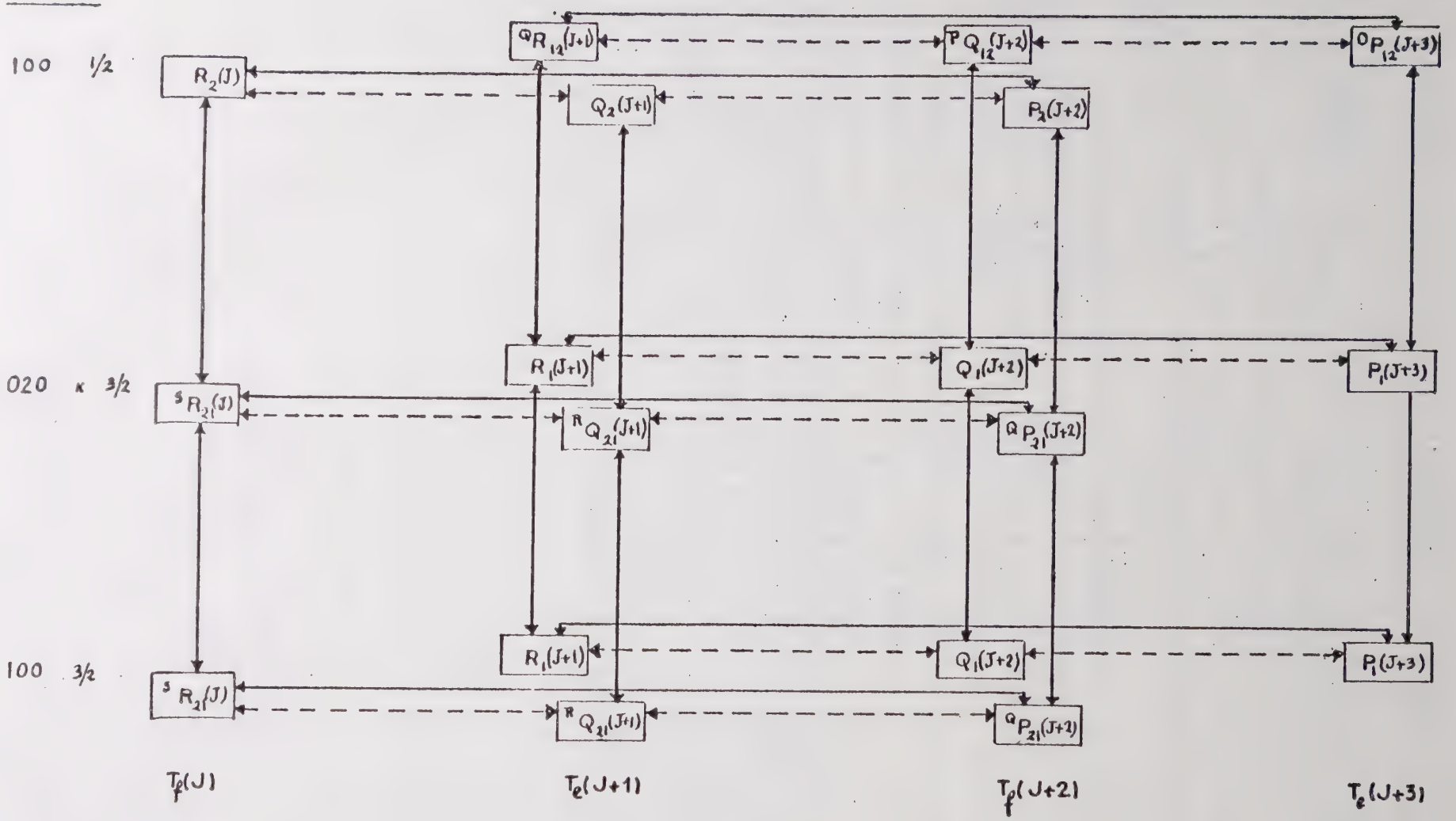


Figure VI-2 Schéma des différences entre raies et des différences entre termes spectraux

Nous disposions également des écarts énergétiques expérimentaux entre les niveaux vibroniques 100 $^2\Pi$ 1/2, 020 κ $^2\Pi$ 3/2 et 100 $^2\Pi$ 3/2 pour chaque J. Ces écarts sont donnés table A-11.

II - ANALYSE ET PERTURBATIONS

Nous avons pu repérer, dans les régions où le recouvrement n'était pas trop important, un certain nombre de branches non encore attribuées et l'utilisation des écarts énergétiques connus nous a permis d'obtenir un ensemble cohérent de trois fois six branches s'étalant jusqu'à environ $J = 37.5$. Les nombres d'onde des raies attribuées sont reportés dans les tables :

A-12 pour la sous-bande $^2\Sigma_u^+ - {}^2\Pi_g$ 100 3/2

A-13 pour la sous-bande $^2\Sigma_u^+ - {}^2\Pi_g$ 020 κ 3/2

A-14 pour la sous-bande $^2\Sigma_u^+ - {}^2\Pi_g$ 100 1/2

Nous avons vérifié que les différences $\Delta_2 F_e''$ et $\Delta_2 F_f''$ calculées à partir de ces raies sont identiques, dans la limite expérimentale d'incertitude, à celles obtenus à partir des bandes v'00 - 100/020 de la transition $\tilde{A} - \tilde{X}$.

Les raies étant identifiées, il est facile de calculer les valeurs des termes spectraux de l'état $\tilde{B}$ 100 par rapport à l'origine $\tilde{X}$ 000, en ajoutant les raies aux termes spectraux expérimentaux des niveaux 100/020 de $\tilde{X}$. Les valeurs calculées pour un même terme rotationnel de $\tilde{B}$ 100 à partir des différentes raies sont moyennées ; on peut avoir au maximum neuf valeurs pour chaque J. Ces termes spectraux moyennés sont donnés dans la table A-18 où ils peuvent être comparés aux termes spectraux de l'état $\tilde{B}$ 000.

La courbe $F(N) - 0.38\ N(N + 1)$ tracée en fonction de $N(N + 1)$ sur la figure VI-3 fait apparaître de petites perturbations. En nous limitant aux termes spectraux e compris entre $J = 11.5$ et $J = 27.5$ et aux termes spectraux f compris entre $J = 6.5$ et $J = 20.5$, qui apparaissent comme non perturbés sur la courbe, nous avons pu à l'aide du modèle classique d'un doublet Σ^+

Figure VI-3 Représentation des termes spectraux F(N) en cm^{-1} de l'état $\tilde{B}$ 100 en fonction de N(N + 1)

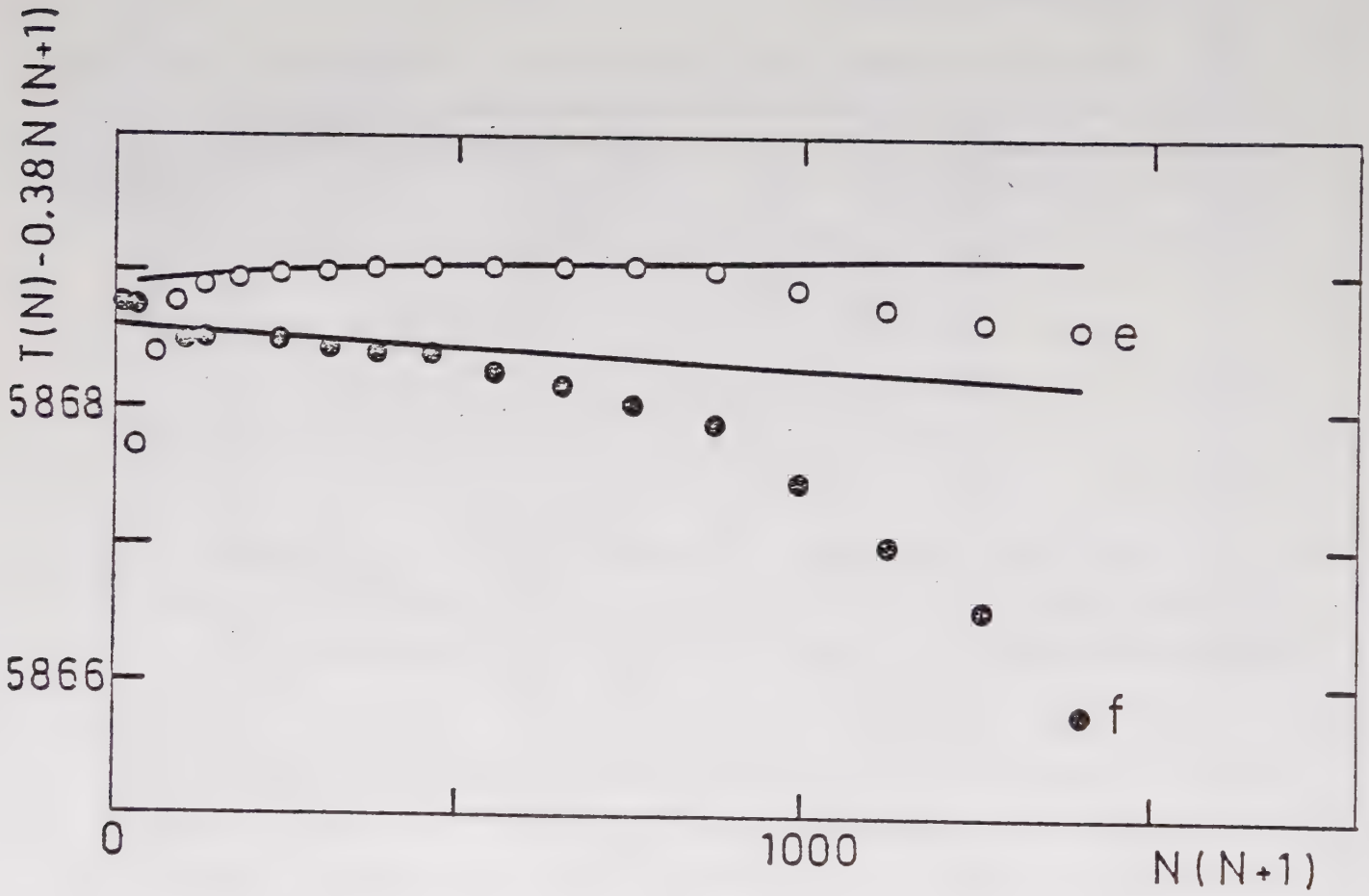
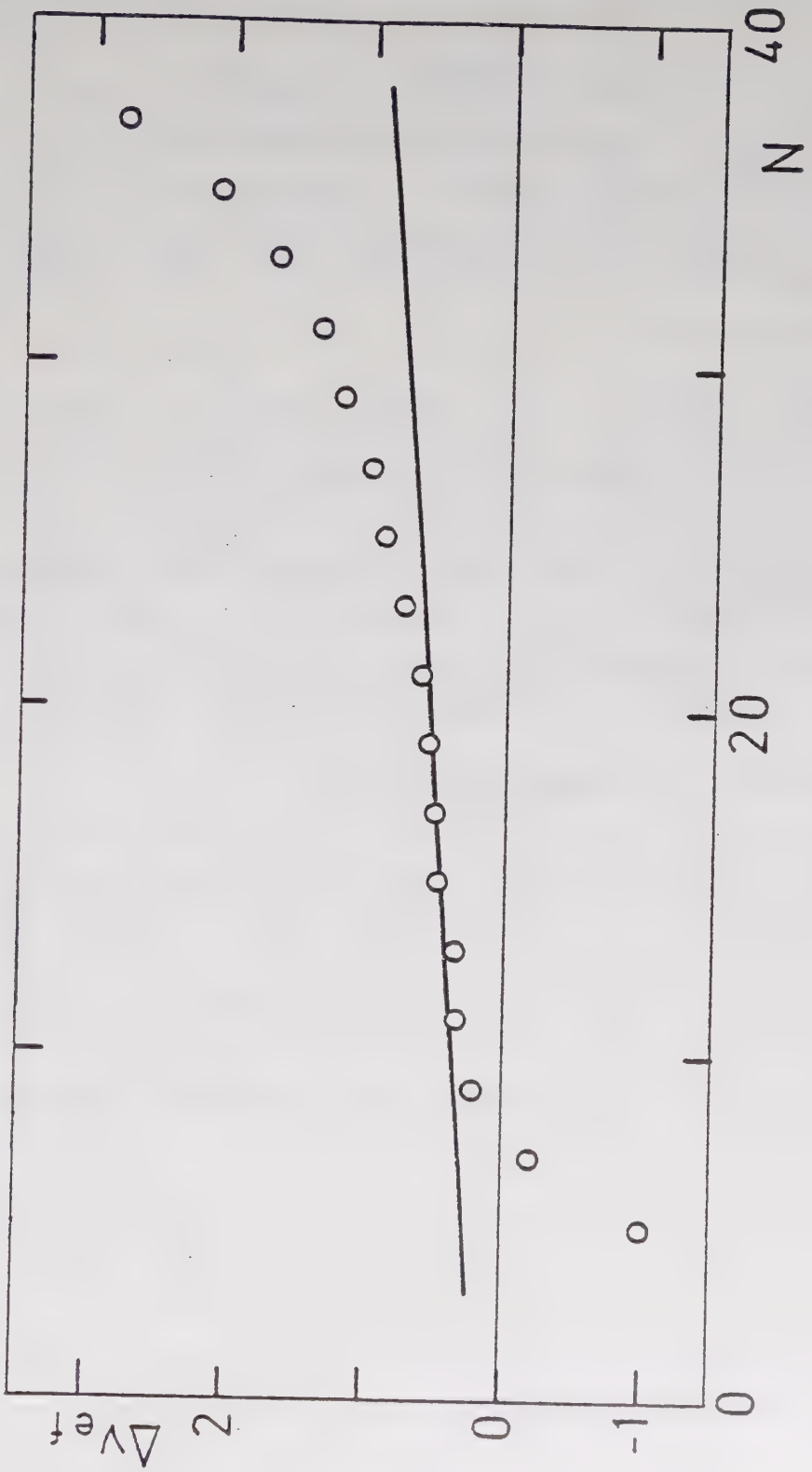


Figure VI-4 Dédoublement $T_e(N) - T_f(N)$ expérimental et calculé en fonction de N pour l'état $\tilde{B}$ 100



$$F_f = E_o + B\left[J + \frac{1}{2}\right]^2 \mp B\left[J + \frac{1}{2}\right] \pm \frac{1}{2}\gamma\left[J + \frac{1}{2} \mp 1\right] - D\left[\left(J + \frac{1}{2}\right)^2 \left(J + \frac{1}{2} \mp 1\right)^2\right]$$

obtenir un ajustage des termes spectraux expérimentaux avec les valeurs suivantes des constantes de l'état $\tilde{B}$ 100 :

$$T_{100} = 35868.82 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$$
$$B_{100} = 0.37789 \pm 0.00004 \text{ cm}^{-1}$$
$$\gamma_{100} = 0.0192 \pm 0.0008 \text{ cm}^{-1}$$
$$D_{100} = 0.5.10^{-7} \text{ cm}^{-1} \text{ fixé}$$

où T_{100} représente la différence énergétique entre $\tilde{B}$ 100 et $\tilde{X}$ 000.

La figure VI-3 montre comment les termes spectraux expérimentaux s'écartent des termes spectraux calculés avec les valeurs des constantes ci-dessus.

La figure VI-4 permet de comparer les écarts $T_e(N) - T_f(N)$ expérimentaux et calculés en fonction de N.

III - DISCUSSION SUR LE COUPLAGE DES ETATS $\tilde{A}$ ET $\tilde{B}$

L'état perturbateur de l'état $\tilde{B}$ peut être l'état $A\ ^2\Pi_u$ dont la surface de potentiel croise celle de l'état $\tilde{B}\ ^2\Sigma_u^+$ au niveau vibrationnel 000 de ce dernier.

Si l'opérateur de couplage entre ces deux états est de type électronique, les critères de symétrie imposent, comme perturbateur du niveau 100 aussi bien que du niveau 000, de l'état $\tilde{B}\ ^2\Sigma_u^+$ un état vibronique de symétrie u donc mettant en jeu un nombre de quanta $v_2 + v_3$ pair de l'état $\tilde{A}\ ^2\Pi_u$.

D'autre part la perturbation qui apparaît dans l'état $\tilde{B}$ 100 affecte différemment les niveaux e et f comme c'était le cas pour l'état $\tilde{B}$ 000. Ceci indique que ces états de type $^2\Sigma_u^+$ interagissent avec des états vibroniques de type $^2\Pi_u$ de l'état $\tilde{A}\ ^2\Pi_u$. (Nous avons vu en effet que l'interaction entre un état $^2\Sigma^+$ et un état $^2\Pi$ de même symétrie levait la dégénérescence des états e et f).

De récentes expériences effectuées dans le laboratoire du Professeur Zare par M. Johnson, en utilisant une technique d'excitation par laser de la fluorescence, ont permis de situer avec précision le niveau 202 de $\tilde{A}\ ^2\Pi_u$ par rapport aux niveaux 000 et 100 de $\tilde{B}\ ^2\Sigma_u^+$.

Le schéma VIII-2 indique les positions relatives des niveaux voisins de $\tilde{B}$ 000 et $\tilde{B}$ 100 que l'on peut déterminer. Les paramètres $B^*_{v_1\ 0\ v_3}$ des niveaux vibrationnels de l'état $\tilde{A}$ mettant en jeu les vibrations ν'_1 et ν'_3 peuvent s'évaluer à partir de B_{000} et des coefficients d'anharmonicité α_1 = 0,0011 (Mrozowski, 1942) et α_3 = 0,0024 (Johns, 1964) ; ils seront inférieurs au paramètre B^*_{000} = 0,3497 de l'état $\tilde{B}$ 000.

Les niveaux vibroniques mettant en jeu la vibration ν'_2 ont par contre des paramètres B* qui ne sont pas évaluables à priori ; les formules analytiques données par Hougen (1962-b) pour calculer les $B^*_{K,\mu}$ des différents niveaux vibroniques $v_1v_2v_3$ ne sont en effet pas applicables dans l'état $\tilde{A}$ pour lequel la condition w >> BJ n'est pas vérifiée (voir Chapitre IV, § II-2). Dans l'état $\tilde{X}\ ^2\Pi_g$ les $B^*_{K,\mu}$ de 020 s'écarteraient d'environ 4 % de la valeur de B^*_{020}. Les paramètres B* mettant en jeu des niveaux 0 v_2 0 peuvent donc devenir sensiblement supérieurs à 0,3497 mais resteront très probablement inférieurs aux paramètres B^*_{100} = 0,3779 et B^*_{000} = 0,3797 des états $\tilde{B}$ 100 et $\tilde{B}$ 000.

Dans ces conditions, pour un niveau rotationnel donné, une interaction électronique a lieu entre l'état $\tilde{B}$ 000 et l'état $\tilde{A}$ 022 situé juste au-dessous en énergie, et entre l'état $\tilde{B}$ 100 et l'état $\tilde{A}$ 202 situé juste au-dessus en énergie. L'interaction entre $\tilde{B}$ 100 et $\tilde{A}$ 122 très proches (voir Figure VIII-2) pourrait expliquer la perturbation de $\tilde{B}$ 100 pour les premiers J.

Cependant ces perturbations de type électronique ne sont pas forcément les seules existantes.

De nouvelles études seront nécessaires pour comprendre le couplage qui existe entre les états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$.

IV - CONCLUSION

Alors que dans le cas du niveau $\tilde{B}$ 000 l'ampleur des perturbations (D. Gauyacq et al, 1975) avait empêché la détermination des constantes rotationnelles, les constantes B et γ ont ici été déterminées.

Si on prend, comme valeur de la constante d'anharmonicité α de la constante rotationnelle B dans l'état $\tilde{B}\ ^2\Sigma_u^+$, la valeur de cette même constante dans l'état $\tilde{X}$ (soit α = - 0.0012), ce qui serait raisonnable du fait du peu de différence entre les surfaces de potentiel de ces deux états, on peut déduire une valeur de la constante rotationnelle B_{000}.

$$B_{000} = B_{100} - \alpha = 0.3797 \text{ cm}^{-1}$$

Quant à la constante γ d'origine purement électronique décrivant le dédoublement Λ sa valeur diffère peu de celle qui avait été évaluée à partir des termes spectraux non perturbés de l'état $\tilde{B}$ 000.

La valeur de γ dans le cas de précession pure s'évalue d'après Mulliken et Christy (1931) à

$$\gamma = \frac{AB}{\Delta E} \sim 0{,}02 \text{ cm}^{-1}$$

Cette valeur est remarquablement proche de celle obtenue expérimentalement comme l'avait signalé Johns (1961).

Par ailleurs la détermination des termes spectraux de l'état $\tilde{B}$ 100 permet de préciser la valeur de la fréquence ν_1 dans l'état $\tilde{B}$. La plus grande incertitude reste celle due à la détermination de l'origine de la bande 000 - 000 de $\tilde{B}$ - $\tilde{X}$. Si on estime à 34597 ± 1 cm^{-1} la valeur de ν_{00}, la valeur de T_{100} déterminée au § II conduit à ν_1 = 1272 ±1cm^{-1} donc en excellent accord avec la valeur obtenue par J. Eland.

CHAPITRE VII

ETUDE DE L'ISOTOPE $^{13}CO_2^+$ - BANDES 000-000 DES TRANSITIONS $\tilde{A} - \tilde{X}$ ET $\tilde{B} - \tilde{X}$

L'étude des espèces isotopiques permet d'accroître le nombre de données expérimentales sur les surfaces de potentiel d'une espèce, en particulier sur leur anharmonicité ; elle permet de tester la validité d'une analyse et apporte des informations sur les couplages entre différents états.

Dans le cas de CO_2^+ les espèces $^{13}CO_2^+$ et $C^{18}O_2^+$ sont facilement accessibles.

Dans l'espèce $C^{18}O_2^+$ tous les paramètres vibroniques et rotationnels sont modifiés par effet isotopique, par contre dans l'espèce $^{13}CO_2^+$ la vibration symétrique n'est pas affectée par le remplacement isotopique qui ne modifie pas le moment d'inertie de la molécule dans sa conformation linéaire. Seuls les paramètres liés à l'excitation des vibrations antisymétriques ν_2 et ν_3 sont modifiés.

Le rapport entre les paramètres des différentes espèces isotopiques yxy peut être évalué en fonction du rapport isotopique ρ entre les séquences des vibrations ω_2^i et ω_2 d'une part, ω_3^i et ω_3 d'autre part.

$$\rho = \frac{\omega_2^i}{\omega_2} = \frac{\omega_3^i}{\omega_3} = \left[\frac{(m_X^i + 2\, m_Y^i)m_X}{(m_X + 2\, m_Y)m_X^i}\right]^{1/2}\left[\frac{m_Y}{m_Y^i}\right]^{1/2}$$

le rapport entre les fréquences de vibration ω_1^i et ω_1 s'écrivant simplement :

$$\frac{\omega_1^i}{\omega_1} = \frac{m_Y^i}{m_Y}$$

La comparaison entre les paramètres obtenus à partir de l'étude de plusieurs espèces isotopiques permet donc de confirmer une analyse.

Les surfaces de potentiel étant, à un très bon degré d'approximation, les mêmes pour les différentes espèces isotopiques, l'augmentation du nombre de données expérimentales obtenues par l'étude simultanée de plusieurs isotopes permet d'autre part d'atteindre les coefficients d'anharmonicité de ces courbes de potentiel.

Par ailleurs l'importance des couplages existant entre deux états vibroniques dépend de l'écart énergétique entre ces deux états ; les perturbations observées sur la structure d'un état vibronique donné sont donc différentes pour des espèces isotopiques différentes, la position relative des différents niveaux vibroniques étant modifiée par le changement isotopique.

La comparaison entre les perturbations observées pour différentes espèces isotopiques peut donc apporter des renseignements sur la nature des états vibroniques en interaction donc sur le type de couplage auquel sont dues les perturbations observées.

Le spectre à moyenne résolution de l'espèce $^{13}CO_2^+$ obtenu au laboratoire avait permis de mettre en évidence une structure vibronique, en particulier pour la bande 100-100/020 de la transition $\tilde{A} - \tilde{X}$, comparable à celle de l'espèce $^{12}CO_2^+$. Les résultats concernant cette analyse vibronique ont été donnés au Chapitre IV, § I.

L'analyse rotationnelle des bandes 010-010 des transitions $\tilde{A} - \tilde{X}$ et $\tilde{B} - \tilde{X}$ a aussi été menée à la fois sur les deux espèces isotopiques, permettant de déterminer les paramètres vibroniques $\varepsilon\omega_2$ dans les états $\tilde{X}$ et $\tilde{A}$ et la fréquence de vibration ω_2 dans les états $\tilde{X}$, $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$ (Gauyacq et al, 1975, 1979).

D. Gauyacq a analysé la bande 000-000 de la transition $\tilde{B} - \tilde{X}$ de $C^{18}O_2^+$. La structure de l'état $\tilde{B}$ 000 de cet isotope est apparue moins perturbée que celle de l'état $\tilde{B}$ 000 de $^{12}CO_2^+$.

Nous avons entrepris l'analyse des bandes 000-000 des transitions $\tilde{A} - \tilde{X}$ et $\tilde{B} - \tilde{X}$, qui permettra une meilleure connaissance des états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$.

Nous discuterons l'effet du remplacement isotopique sur les valeurs des paramètres obtenus pour les différents états et nous comparerons la structure observée pour l'état $\tilde{B}$ dans les espèces isotopiques.

I - ANALYSE DE LA BANDE 000-000 DE LA TRANSITION $\tilde{A} - \tilde{X}$

La bande 000-000 constituée des deux sous-bandes $^2\Pi$ 1/2 - $^2\Pi$ 1/2 et $^2\Pi$ 3/2 - $^2\Pi$ 3/2 séparées d'environ 96 cm^{-1} ne présente aucune difficulté d'analyse. Les branches R et P s'étalent vers le violet jusque vers J = 55.5 ; la tête de chaque sous-bande étant formée par les raies R autour de $J \underset{\sim}{} 10.5$.

Pour l'analyse de cette bande nous avons profité de l'aide de J.M. SALMON, étudiant en DEUG A, qui effectuait un stage au laboratoire et qui a mesuré les raies et fait les attributions préliminaires. Ces attributions avaient été vérifiées en ajustant les nombres d'onde des raies expérimentales à l'aide d'un modèle diatomique. Cependant, dans le cas d'une transition parallèle comme $\tilde{A} - \tilde{X}$, les paramètres décrivant les deux états sont très corrélés et la précision obtenue sur la différence entre les paramètres est considérablement meilleure que la précision sur les paramètres eux-mêmes.

Les nombres d'onde en cm^{-1} des raies rotationnelles attribuées à la bande 000-000 de $\tilde{A} - \tilde{X}$ de $^{13}CO_2^+$ sont reportés dans la table A-15 de l'Annexe A.

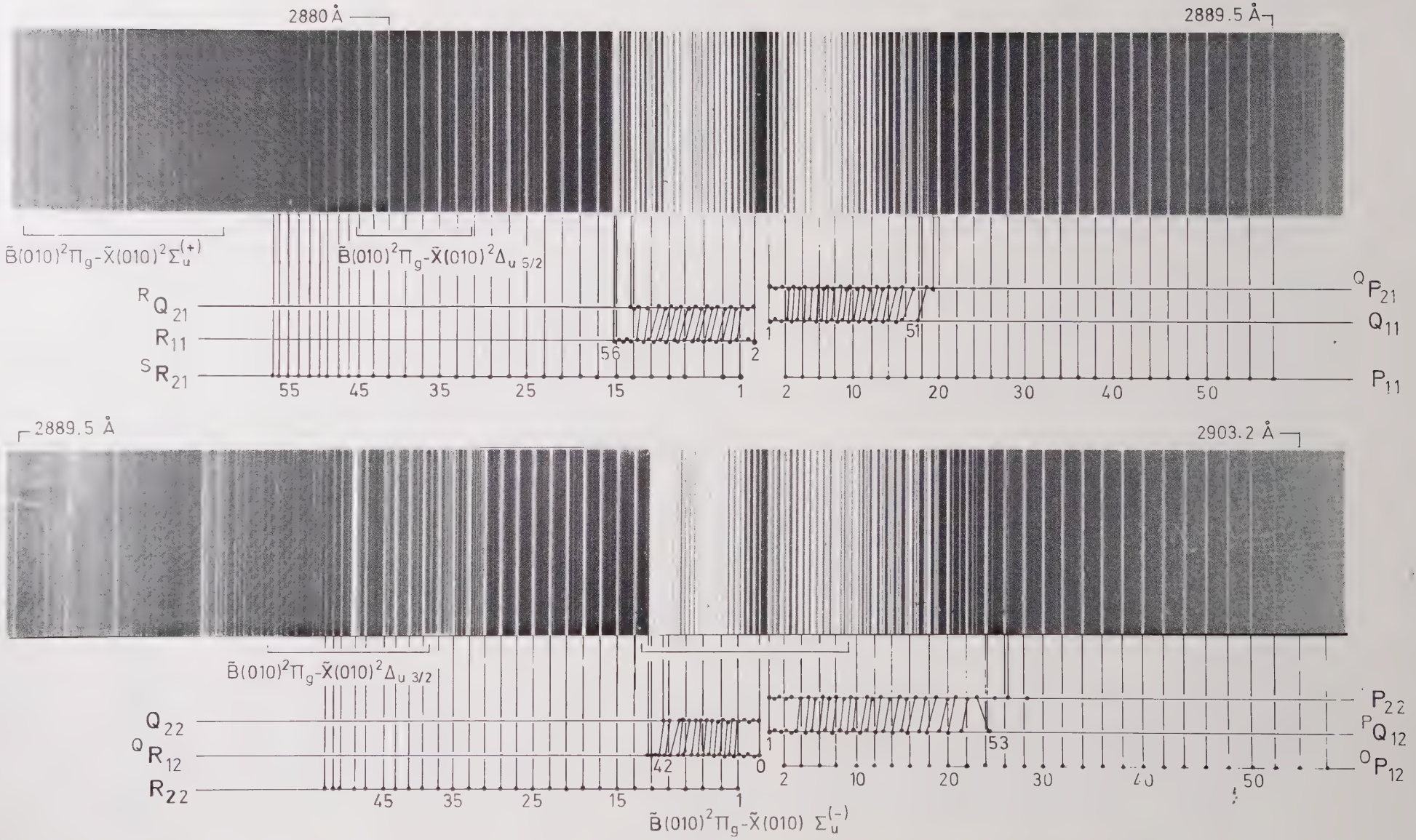
II - ANALYSE DE LA BANDE 000-000 DE LA TRANSITION DE $\tilde{B} - \tilde{X}$

Le très joli spectre (Fig. VII-1) de cette bande étale ses deux sous-bandes constituées chacune de six branches avec une grande régularité. On n'observe pas de perturbation importante pour les petits J.

L'utilisation des $\Delta_2 F''(J) = F''(J + 1) - F''(J - 1)$ de l'état $\tilde{X}$, donnés table A-19 de l'Annexe A, obtenus lors de l'analyse de la transition $\tilde{A} - \tilde{X}$ permet une attribution facile des raies de cette bande jusqu'à $J \sim 40.5$. L'identification d'une branche et de sa satellite dont les raies décalées d'un J sont très proches et d'intensité voisine est parfois délicate.

Entre $J \sim 40.5$ et $J \sim 60.5$ l'analyse est plus difficile et met en évidence une perturbation de l'état $\tilde{B}$ 000.

Système $\tilde{B}$-$\tilde{X}$ de l'ion $^{13}CO_2^+$: analyse rotationnelle de la bande 0-0



Les nombres d'onde en cm^{-1} des raies attribuées à la bande 000-000 de $\tilde{B} - \tilde{X}$ sont reportés dans les tables A-16 et A-17 de l'Annexe A.

L'ajustage des $\Delta_2 F''(J)$ obtenus par différence entre les raies de cette bande avec les $\Delta_2 F''(J)$ calculés à l'aide d'un modèle diatomique permet d'obtenir des paramètres rotationnels bien définis pour l'état $\tilde{X}$ 000.

Les termes spectraux de l'état $\tilde{B}$ 000 sont alors obtenus en ajoutant aux termes spectraux de l'état $\tilde{X}$, calculés avec ces paramètres, les raies rotationnelles adéquates.

Les nombres d'onde en cm^{-1} des termes spectraux de l'état $\tilde{B}$ 000 ainsi obtenus sont reportés dans la table A-18 de l'Annexe A. La Figure VII-2 indique la variation de $F(N) - 0{,}38\ N\ (N + 1)$ en fonction de N. On observe un déplacement progressif des niveaux e et f pour $N > 39$ ainsi qu'une perturbation locale des états e autour de $N = 49$ et des états f autour de $N = 51$. Cependant ces perturbations sont bien moins importantes que celles qui affectent l'état $\tilde{B}$ 000 de $^{12}CO_2^+$. Le dédoublement $F_e(N) - F_f(N)$ de l'état $\tilde{B}$ 000 de $^{13}CO_2^+$ est reporté Figure VII-3.

III - DETERMINATION DES PARAMETRES VIBRONIQUES ET ROTATIONNELS DES ETATS $\tilde{X}$ 000, $\tilde{A}$ 000 et $\tilde{B}$ 000

Les raies de la bande 000-000 de $\tilde{B} - \tilde{X}$ mettant en jeu les niveaux de $\tilde{B}$ 000 qui ne sont pas perturbés ($J < 34.5$ pour les niveaux f et $15.5 < J < 39.5$ pour les niveaux e) ont alors été utilisées avec l'ensemble des raies de la bande 000-000 de $\tilde{A} - \tilde{X}$ de façon à déterminer un ensemble cohérent de valeurs des paramètres vibroniques et rotationnels pour ces trois états.

Les modèles utilisés pour décrire les états $^2\Pi$ et $^2\Sigma$ sont les modèles classiques "type diatomique".

Les paramètres décrivant l'état $\tilde{X}$ ont été fixés aux valeurs obtenues par l'ajustage des $\Delta_2 F''(J)$ déterminés précédemment à partir de l'analyse de la bande 000-000 de $\tilde{B} - \tilde{X}$.

Figure VII-2 Représentation des termes spectraux F(N) en cm^{-1} de l'état $\tilde{B}$ 000 de $^{13}CO_2^+$ en fonction de N(N + 1)

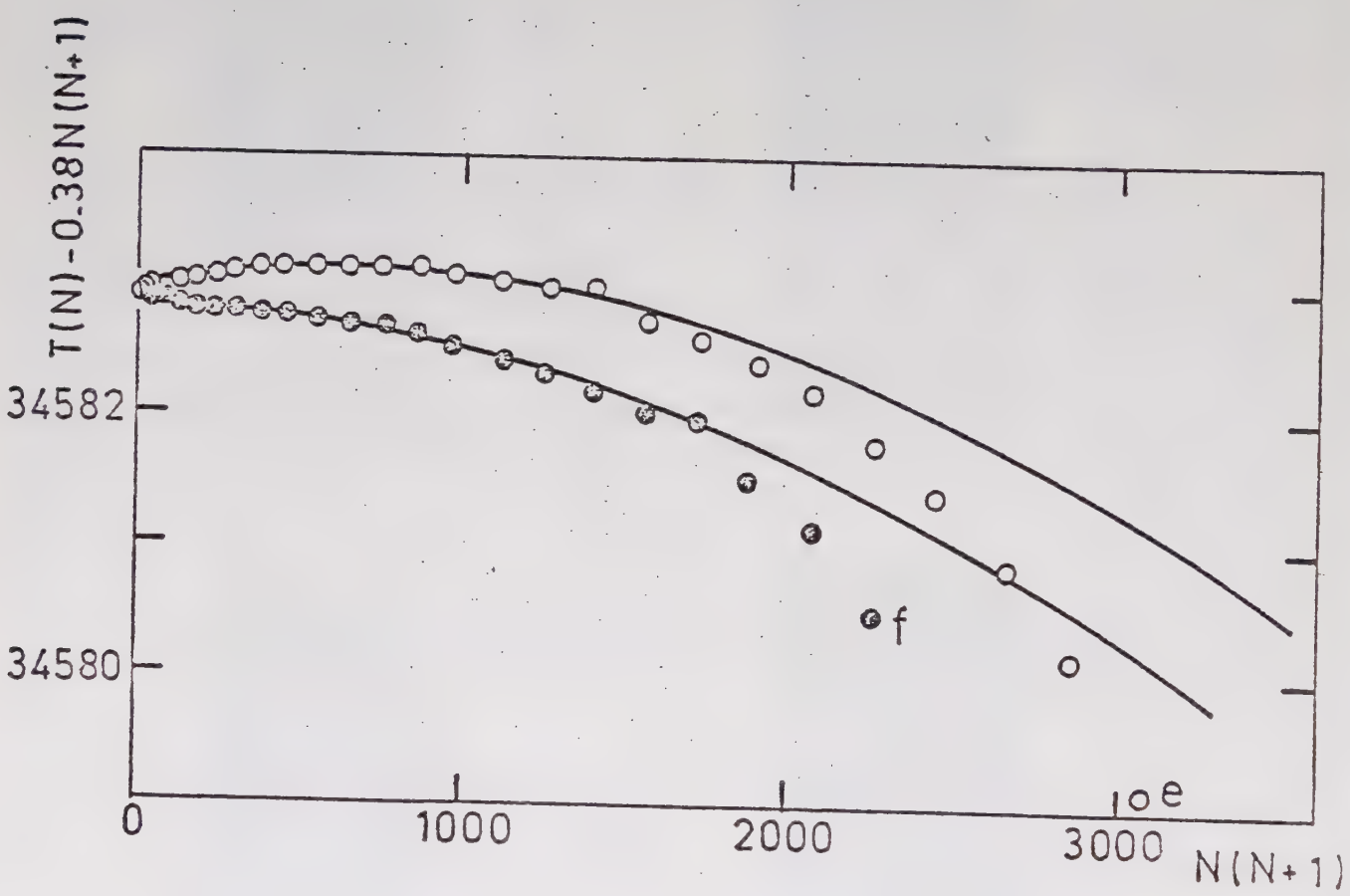


Figure VII-3 Dédoublement $T_B(N) - T_f(N)$ expérimental et calculé en fonction de N pour l'état $\tilde{B}$ 000 de $^{13}CO_2^+$

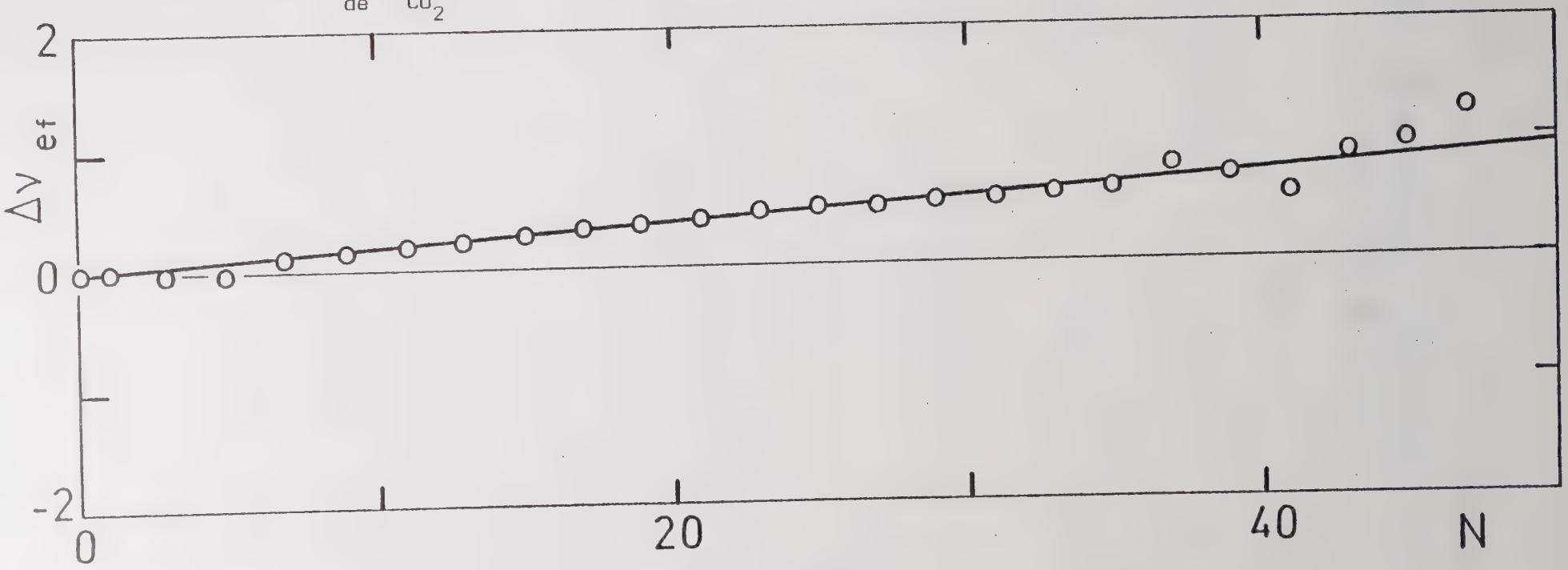


TABLEAU VII-1

Valeurs en cm^{-1} des paramètres effectifs des états $\tilde{X}000$, $\tilde{A}000$ et $\tilde{B}000$ dans $^{12}CO_2^+$ et $^{13}CO_2^+$

		$^{12}CO_2^+$		$^{13}CO_2^+$	
$\tilde{B}$	T_o	34597	± 1	34582,930	± 0,001
	B	0,3797	**	0,38015	± 0,00002
	10^7.D	-		2,8	± 0,1
	γ	0,019	**	0,0181	± 0,0002
$\tilde{A}$	T_o	28500,52	± 0,01	28483,77	± 0,006
	A	- 95,86	± 0,01	- 95,691	± 0,005
	B	0,34971	± 0,00001	0,349936	± 0,00001
	10^7.D	0,91	± 0,04	1,30	± 0,04
	10^3 p	6,2	± 0,3	6,4	± 0,2
	10^5 q	- 4,67	*	- 4,67	*
$\tilde{X}$	A	- 159,917	± 0,005	- 159,805	± 0,004
	B	0,3802	± 0,0001	0,38056	± 0,000004
	10^7.D	0,96	± 0,02	1,37	± 0,02
	10^3 p	3,0	± 0,3	3,1	± 0,2
	10^5 q	- 4,67	*	- 4,67	*

* paramètres fixés dans le moindre carré

** valeurs déduites des valeurs de l'état $\tilde{B}100$

La valeur du paramètre q, qu'on ne peut pas atteindre expérimentalement, a été fixée à la valeur obtenue pour l'état $\tilde{X}$ 000 de $^{12}CO_2^+$. Les valeurs des paramètres vibroniques et rotationnels obtenues pour les états $\tilde{X}$ 000, $\tilde{A}$ 000 et $\tilde{B}$ 000 de $^{12}CO_2^+$ et $^{13}CO_2^+$ sont rassemblées dans le tableau VII-1.

IV - DISCUSSION DE L'EFFET ISOTOPIQUE

Les paramètres ρ et γ, d'origine purement électronique, ne sont pas modifiés par le changement isotopique pour les états 000, les vibrations antisymétriques n'étant pas excitées. Les valeurs obtenues pour ces paramètres dans les deux espèces isotopiques sont en bon accord.

Le rapport isotopique ρ entre les fréquences de vibration ω_2^i, ω_2 et ω_3^i, ω_3 est pour les espèces $^{13}CO_2^+$ et $^{12}CO_2^+$:

$$\rho = \frac{\omega_2^i}{\omega_2} = \frac{\omega_3^i}{\omega_3} = 0{,}97154$$

Cette modification des fréquences de vibration se répercute sur les valeurs des paramètres effectifs A, B et D et entraîne un déplacement isotopique des origines T_o des états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$.

— Le paramètre B effectif s'écrit comme nous l'avons vu dans un chapitre précédent :

$$B^* = B + \frac{1}{2} q^* - \alpha^{(2)} - \alpha_{RT,F}^{(3)} - \alpha_1 \left(v_1 + \frac{1}{2}\right) - \alpha_2^{anh} (v_2 + 1) - \alpha_3^{anh} \left(v_3 + \frac{1}{2}\right)$$

en négligeant la contribution $\alpha_{cor}^{(3)}$.

Compte tenu des expressions de $\alpha^{(2)}$ et $\alpha_{RT,F}^{(3)}$ on voit que :

$$\tilde{\alpha}^{(2)i} = \frac{1}{\rho} \tilde{\alpha}^{(2)}$$

$$\alpha_{RT,F}^{(3)i} = \alpha_{RT,F}^{(3)}$$

$$q^{*i} = q_e^i + q_{vib}^i = q_e + \frac{1}{\rho} q_{vib}$$

Le coefficient α_1 ne dépendant que de la vibration symétrique ν_1 ne doit pas être modifié par le changement isotopique. Les coefficients α_2^{anh} et α_3^{anh} varient en $\frac{1}{\rho}$ avec le changement isotopique d'après les expressions données par Dennison (1940) rappelées au Chapitre II. On doit donc avoir :

$$B^*_{000} - B^*_{000} = \left[\frac{1}{2} q_{vib} - \alpha^{(2)} - \alpha_2^{anh} - \frac{1}{2}\alpha_3^{anh}\right]\left[\frac{1}{\rho} - 1\right]$$

$$\frac{\rho}{1-\rho}(B^{*i}_{000} - B^*_{000}) = \frac{1}{2} q_{vib} - \alpha^{(2)} - \alpha_2^{anh} - \frac{1}{2}\alpha_3^{anh}$$

Compte tenu des expressions données au chapitre précédent pour les paramètres q_{vib} et $\alpha^{(2)}$ on peut évaluer pour l'état $\tilde{X}$ 000

$$q_{vib} \sim -4.10^{-5}$$

$$\alpha^{(2)} \sim 10^{-4}$$

ce qui permet d'évaluer la somme des coefficients α_2^{anh} et $\frac{1}{2}\alpha_3^{anh}$ pour l'état $\tilde{X}$:

$$\alpha_2^{anh} + \frac{1}{2}\alpha_3^{anh} \sim -10^{-2}$$

La contribution anharmonique aux paramètres α_2 et α_3 semble donc prépondérante.

— Le paramètre A effectif s'écrit, pour un niveau 000, en négligeant les contributions dues au couplage vibronique avec le niveau 011 :

$$A^* = A\left[1 - \frac{g_K}{\omega_2}\right]\left[1 - \frac{6\varepsilon g'22}{\omega_2} - \frac{3}{16}\varepsilon^2 - \frac{8W_1^2}{\omega_1^2}\right] - a_1(v_1 + \frac{1}{2}) - a_2'(v_2 + 1) - a_3(v_3 + \frac{1}{2})$$

le paramètre g_K étant sensible au changement isotopique (D. Gauyacq et al, 1979)

$$g_K^i = \rho^2 . g_K$$

On peut donc écrire :

$$A^{*i} - A^* = \frac{Ag_K}{\omega_2}[1-\rho]\left[1 - 6\frac{\varepsilon g'22}{\omega_2} - \frac{3}{16}\varepsilon^2 - \frac{8W_1^2}{\omega_1^2}\right] - (a_2'^i - a_2') - \frac{1}{2}(a_3^i - a_3)$$

compte tenu des valeurs des paramètres g_K g'_{22} et W_1 obtenues précédemment pour l'état $\tilde{X}$ (Chapitre IV § III) on obtient :

$$A_i^* - A^* = 0,11 = 1,7.10^{-4} \cdot A - (a_2'^i - a_2') - \frac{1}{2}(a_3^i - a_3)$$

avec une valeur de $A \sim -160$ cm^{-1}.

On voit que les corrections que l'on peut évaluer pour A ne sont pas suffisantes pour justifier l'écart isotopique entre les valeurs des paramètres A^{*i} et A^*.

On doit avoir :

$$(a_2'^i - a_2') + \frac{1}{2}(a_3^i - a_3) \sim -10^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

— Le déplacement isotopique de l'origine de la transition $\tilde{A} - \tilde{X}$

$$T_o - T_o^i = 28500,52 - 28483,77 = 16,75 \text{ cm}^{-1}$$

peut s'exprimer en fonction des fréquences de vibration ω_2 et ω_3 dans les états $\tilde{X}$ et $\tilde{A}$ si on néglige la différence entre les coefficients d'anharmonicité des vibrations dans les deux états devant la variation isotopique des fréquences de vibration ω_2 et ω_3. On peut écrire dans ces conditions :

$$T_o - T_o^i = [1 - \rho](\omega_2' - \omega_2'') + \frac{1}{2}(\omega_3' - \omega_3'')$$

Les analyses des bandes 010-010 de $\tilde{A} - \tilde{X}$ et $\tilde{B} - \tilde{X}$ ont permis de déterminer la fréquence ω_2 dans les états $\tilde{X}$ et $\tilde{A}$:

$$\omega_2' \sim 460 \text{ cm}^{-1} \qquad \omega_2'' \sim 513 \text{ cm}^{-1}$$

Par contre il n'y a aucune détermination expérimentale directe de ω_3. On peut cependant estimer à partir de l'analyse des bandes v' 00-002 (Johns, 1964)

$$2\omega_3'' \sim 2939 \text{ cm}^{-1}$$

c'est-à-dire une valeur deux fois plus faible que dans NCO ou CO_2.

Très récemment (Kawaguchi et al, (1980) l'observation de la bande 000-001 de BO_2 par spectroscopie laser à haute résolution a montré que

$$\frac{2(\omega_3'')}{(2\omega_3'')} = \frac{2(1278,3)}{2640,6} \sim 0,97$$

Cet effet semble dû à une interaction vibronique (Hezberg - Teller) entre les états $\tilde{X}$ et $\tilde{B}$ causée par l'excitation de ν_3.

La comparaison entre les paramètres vibroniques de l'état fondamental dans BO_2 et dans CO_2^+ (voir Chapitre VIII) met en évidence la similitude entre ces deux états. On peut alors estimer la valeur de ω_3'' dans CO_2^+ à $\sim$ 1422 cm^{-1}.

A partir de cette valeur de ω_3'' et de la valeur (29762,8 cm^{-1}) du nombre d'onde de l'origine de la bande 001-001 attribuée par Johns (1964), on obtient une valeur de $\omega_3' \sim$ 2684 cm^{-1} qui conduit à l'évaluation d'un déplacement isotopique pour la transition $\tilde{A} - \tilde{X}$:

$$T_o^i - T_o = 16,5 \text{ cm}^{-1}$$

en excellent accord avec la valeur observée (16,75 cm^{-1}).

V - CONCLUSION

L'étude de l'espèce isotopique $^{13}CO_2^+$ nous a permis d'évaluer qualitativement certains paramètres d'anharmonicité.

D'autre part la structure de l'état $\tilde{B}000$ de $^{13}CO_2^+$ comme celle de l'état $\tilde{B}000$ de $C^{18}O_2^+$ apparaît moins perturbée que dans $^{12}CO_2^+$ dans la région analysée. Les valeurs des rendements quantiques apparents de fluorescence de l'état $\tilde{B}$ pour ces espèces obtenues par Leach et al (1978) sont plus proches de l'unité que la valeur obtenue pour $^{12}CO_2$ (voir Tableau V-4, Chapitre V); indiquaient une amplitude moins grande de la perturbation affectant l'état $\tilde{B}$ dans $^{13}CO_2^+$ et dans

$C^{18}O_2^+$. Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'un des états perturbateurs probables de l'état $\tilde{B}000$ était un état $\tilde{A}022$ situé juste au-dessus. La variation isotopique des fréquences de vibration ω_2' et ω_3' entraîne un déplacement de ce niveau de plus de 150 cm^{-1}, modifiant considérablement les possibilités de couplage entre ces deux états.

De plus nombreuses informations seraient nécessaires pour préciser le couplage entre les états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$.

CHAPITRE VIII

EN CONCLUSION

Dans cette étude nous avons essayé d'améliorer la compréhension de la structure vibronique et rovibronique de l'ion CO_2^+ dans laquelle les effets des interactions vibroniques sont parfois spectaculaires.

La qualité et l'abondance des données spectroscopiques dont nous disposions nous a amenés à mettre au point un modèle tenant compte des différentes interactions électroniques et vibroniques et de la rotation de la molécule. Ce modèle testé sur l'ensemble des niveaux 100/020 de l'état $\tilde{X}\ ^2\Pi_g$ a mis en évidence l'importance de deux contributions qui n'avaient pas été prises en considération antérieurement.

Une contribution au paramètre A_D^* qui est due à l'interaction vibronique et spin orbite avec les niveaux $v_1\ \ v_2 \pm 1\ \ v_3 \pm 1$ et à l'interaction Renner et Fermi avec les niveaux $v_1\ \ v_2 \pm 2\ \ v_3$ et $v_1 \pm 1\ \ v_2\ v_3$; cette seconde interaction faisant également apparaître une contribution, dépendante de l, différente aux paramètres de rotation B^*_{020} (l = 0) et B^*_{020} (l = 2). Les termes spectraux des niveaux 020 ne peuvent donc pas être parfaitement décrits par un paramètre B_{020} unique.

Nous avons d'autre part vérifié la validité d'un traitement de perturbation pour tenir compte des interactions vibroniques avec des niveaux très proches en énergie.

Par ailleurs la comparaison entre les paramètres vibroniques effectifs des niveaux 010 et 020 de $\tilde{X}\ ^2\Pi_g$ nous a permis de montrer une faible variation de $\varepsilon\omega_2$ avec v_2 et de déterminer les paramètres vibroniques d'anharmonicité g_{22}, g'_{22} et le paramètre vibronique g_K. Les valeurs que nous proposons pour ces paramètres doivent être confirmées par l'étude d'autres niveaux de l'état $\tilde{X}\ ^2\Pi_g$ de CO_2^+ en particulier le niveau "unique" ($020\ ^2\Phi$) pour lesquels les contributions de ce type devraient être particulièrement sensibles. La reprise de l'analyse rovibronique de l'espèce isoélectronique BO_2 dans le même modèle de description pourrait également être intéressante vue la similitude bien établie de l'état fondamental de cette molécule avec celui de CO_2^+.

Le tableau VIII-1 rassemble les paramètres vibroniques et rotationnels maintenant déterminés dans l'état $\tilde{X}$ de CO_2^+. On peut les comparer à ceux obtenus pour BO_2, NCO et CO_2 .

La figure VIII-1 rappelle les différents niveaux vibroniques identifiés dans l'état $\tilde{X}$ de CO_2^+.

Par ailleurs l'étude de l'état $\tilde{B}$ 100 nous a permis d'obtenir une valeur de $\Delta G\ 1/2 = 1272 \pm 1\ cm^{-1}$ qui précisait les précédentes évaluations,et des valeurs "déperturbées" des paramètres B et γ qui se sont trouvées confirmées par l'étude de l'espèce isotopique $^{13}CO_2^+$.

Le déplacement isotopique de l'origine de la bande 000-000 de la transition $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ a été trouvé en bon accord avec les valeurs de ω_3' et ω_3'' évaluées par comparaison avec l'espèce isoélectronique BO_2.

La compréhension du couplage entre les états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$ nécessite l'étude de la structure vibronique de l'état $\tilde{A}$ autour de 6000 cm^{-1} au dessus de $\tilde{A}$ (000). Cette structure est compliquée par l'existence de couplages Herzberg Teller qui s'ajoutent aux intéractions Renner et Fermi. Les seuls niveaux mettant en jeu la vibration ν_2 qui soient observables dans cette région sont ceux qui sont perturbés par l'intéraction de Fermi. L'excitation laser de niveaux vibroniques de A autour et au dessus de l'état $\tilde{B}$ (000) ont permis récemment de situer avec précision les niveaux 202 et 102 mettant en jeu la vibration ν_3. L'application du modèle vibronique que nous avons décrit aux niveaux vibroniques de l'état $\tilde{A}$ identifiés permet de localiser des niveaux de l'état $\tilde{A}$ par rapport à ceux de l'état $\tilde{B}$. La figure VIII-2 indique les positions relatives de tous ces niveaux. Le tableau VIII-2 rassemble les paramètres vibroniques et rotationnels déterminés dans les états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$ de CO_2^+.

L'analyse des spectres à basse température de la transition $\tilde{B} - \tilde{X}$ obtenus par Tuckett (à paraître) devrait d'autre part permettre une meilleure connaissance de la perturbation affectant l'état $\tilde{B}$ 000.

TABLEAU VIII-1 Valeurs en cm^{-1} des paramètres vibroniques et rotationnels déterminés dans l'état $\tilde{X}$ de $^{12}CO_2^+$ BO_2 NCO CO_2

	$^{12}CO_2^+$ réf (1,2,3)	BO_2 réf (4,5)	NCO réf (6)	CO_2 réf (7)
ν_1	1280[1]	1051[4]		1335.87
ν_2	513[2]	450[4]	535.4	667.2
$2\nu_3$	2939[3]	2644[4]		4723.2
$\varepsilon\omega_2$	- 95.9[2]	- 85.7[4]	- 76.88	
x_{11}	- 6.9[1]	- 3.87[5]		- 3
x_{22}		1.03[5]		1.58
x_{33}				- 12.5
x_{12}		- 0.13[5]		- 5.3
x_{13}	- 28.2	- 22.4[5]		- 19.1
x_{23}		- 3.3[5]		- 12.5
g_{22}	- 2	- 2.13[5]		- 1
g'_{22}	0.6			
g_K	2,7			
A	- 159.917[3]	- 150.1[4]	- 95.58	
W_1	24.5	30.98[4]		25.9
W_2	- 2.1	0.01[4]		
B	0.3803[1]	0.3283[5]	0.3895	0.3902
α_1	0.0011[1]	0.0021[5]		0.0012
α_2	- 0.0009[3]	- 0.0018		0.0007
α_3	0.0039[3]	0.0029[5]		0.003
α_K	(0.0004)*	0.0001[5]		$1.06.10^{-7}$

(1) Mrozowski (1941)
(2) Gauyacq et al (1979
(3) Johns (1964)
(4) Dixon et al (1977)
(5) Russel et al (1977
(6) Bolman et al (1975)
(7) Chedin (1979)
* Calculé

TABLEAU VIII-2 - Valeurs en cm^{-1} des paramètres vibroniques et rotationnels déterminés pour les états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$ de CO_2^+

	$\tilde{A}$	$\tilde{B}$
T_o	28500.52	34597
ω_1	1126	1272
ω_2	461	558
ω_3	$\sim$ 2684	
$\varepsilon\omega_2$	- 42.6	-
A000	- 95.86	-
B000	0.34971	0.3797
α_1	0.001	
α_2		
α_3	0.0023	
g_K	1.99	
γ		0.019

Figure VIII-1 Schéma des niveaux vibroniques observés de l'état $\tilde{X}\ ^2\Pi_g$ de $^{12}CO_2^+$

—— structure rotationnelle connue

•••• structure rotationnelle non connue

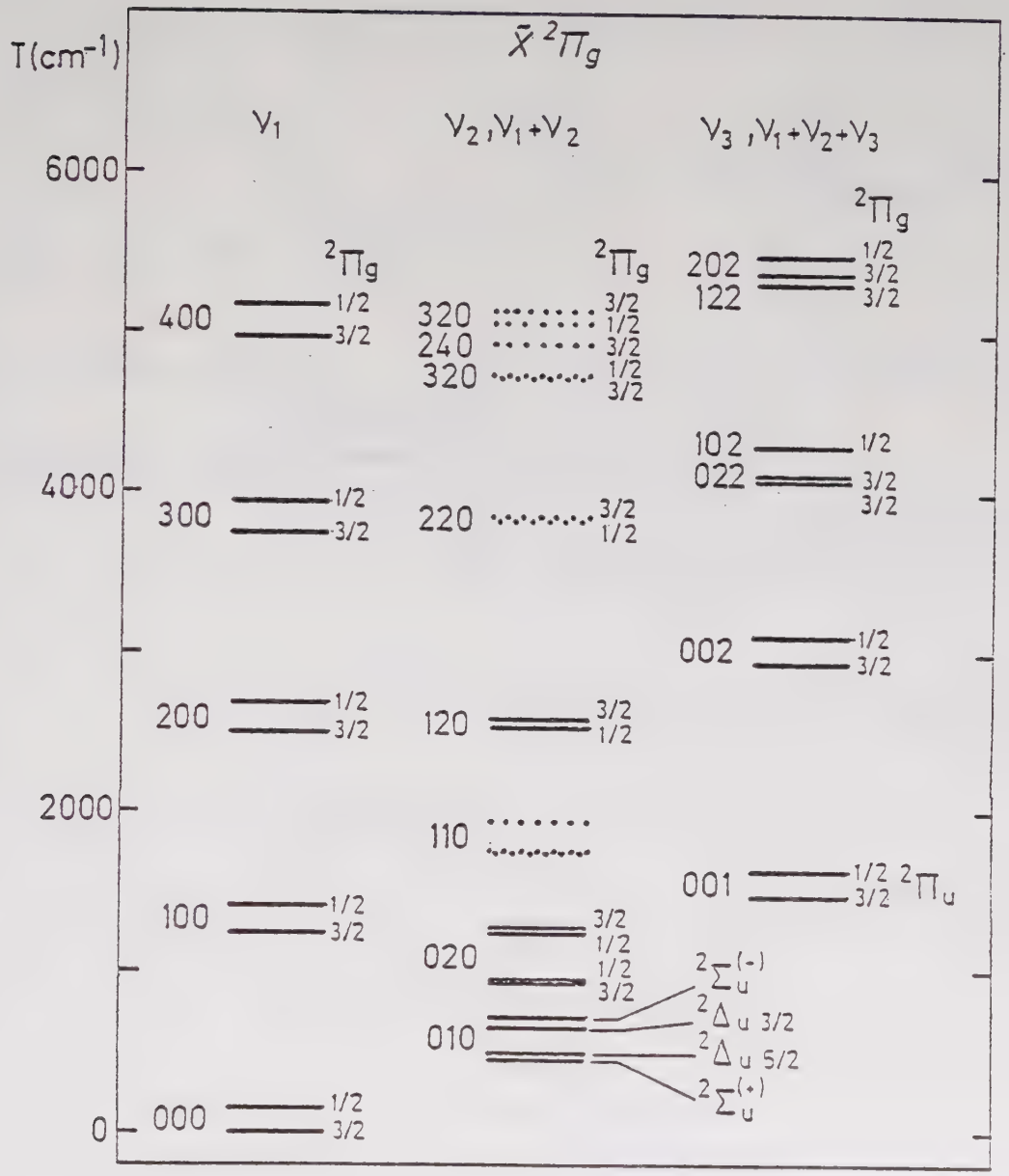


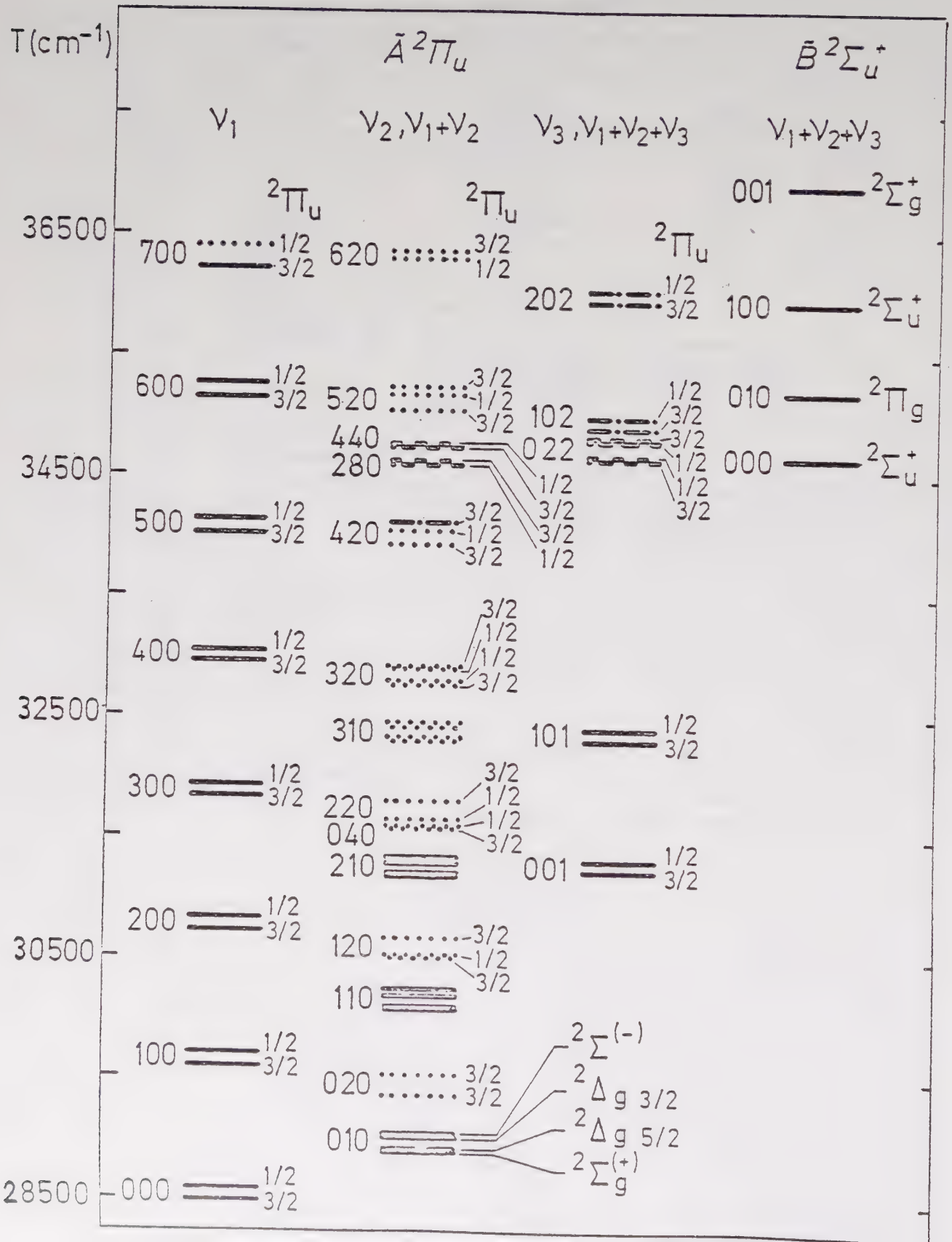
Figure VIII-2 Schéma des niveaux vibroniques observés des états $\tilde{A}\ ^2\Pi_u$ et $\tilde{B}\ ^2\Sigma_u^+$ de $^{12}CO_2^+$

—— structure rotationnelle connue

•••• structure rotationnelle non connue

—·—·— observés par excitation laser

– – – niveaux perturbateurs probables



ANNEXE A

LISTE DES TABLES DE L'ANNEXE A

Transition $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ dans $^{12}CO_2^+$: nombres d'onde en cm^{-1} des raies rotationnelles attribuées aux bandes v'00 - 100/020

Table A-1 bande 200-100 ; sous-bande $^2\Pi_{1/2} - {}^2\Pi_{1/2}$

Table A-2 bande 200-020 ; sous-bande $^2\Pi_{3/2} - \kappa^2\Pi_{3/2}$

Table A-3 bande 200-020 ; sous-bandes $^2\Pi_{3/2} - \mu^2\Pi_{3/2}$ et $^2\Pi_{1/2} - \mu^2\Pi_{1/2}$

Table A-4 bande 100-100 ; sous-bandes $^2\Pi_{3/2} - {}^2\Pi_{3/2}$ et $^2\Pi_{1/2} - {}^2\Pi_{1/2}$

Table A-5 bande 100-020 ; sous-bandes $^2\Pi_{3/2} - \kappa^2\Pi_{3/2}$ et $^2\Pi_{1/2} - \kappa^2\Pi_{1/2}$

Table A-6 bande 100-020 ; sous-bandes $^2\Pi_{3/2} - \mu^2\Pi_{3/2}$ et $^2\Pi_{1/2} - \mu^2\Pi_{1/2}$

Table A-7 bande 000-100 ; sous-bandes $^2\Pi_{3/2} - {}^2\Pi_{3/2}$ et $^2\Pi_{1/2} - {}^2\Pi_{1/2}$

Table A-8 bande 000-020 ; sous-bandes $^2\Pi_{3/2} - \kappa^2\Pi_{3/2}$ et $^2\Pi_{1/2} - \kappa^2\Pi_{1/2}$

Etat $\tilde{X}^2\Pi_g$ de $^{12}CO_2^+$

Table A-9 termes spectraux en cm^{-1} des niveaux 100/020 par rapport au niveau 000

Table A-10 moyenne des $\Delta_2F''_j$ ($= F_{j+1} - F''_{j-1}$) observés dans les niveaux 100/020

Table A-11 écarts en cm^{-1} entre les termes spectraux des niveaux $100_{1/2}$; $020\ \kappa_{3/2}$ et $100_{3/2}$ pour les niveaux e et f

Transition $\tilde{B}$-$\tilde{X}$ dans $^{12}CO_2^+$: nombres d'onde en cm^{-1} des raies rotationnelles attribuées aux bandes 100-100/020

Table A-12 bande 100-100 ; sous-bande $^2\Sigma_u^+ - {}^2\Pi_{3/2}$

Table A-13 bande 100-020 ; sous-bande $^2\Sigma_u^+ - \kappa^2\Pi_{3/2}$

Table A-14 bande 100-100 ; sous-bande $^2\Sigma_u^+ - {}^2\Pi_{1/2}$

Transitions $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ et $\tilde{B}$-$\tilde{X}$ dans $^{13}CO_2^+$: nombres d'onde en cm^{-1} des raies rotationnelles attribuées à la bande 000-000

Table A-15 bande 000-000 de $\tilde{A}$-$\tilde{X}$; sous-bandes $^2\Pi_{3/2} - {}^2\Pi_{3/2}$ et $^2\Pi_{1/2} - {}^2\Pi_{1/2}$

Table A-16 bande 000-000 de $\tilde{B}$-$\tilde{X}$; sous-bande $^2\Sigma_u^+ - {}^2\Pi_{3/2}$

Table A-17 bande 000-000 de $\tilde{B}$-$\tilde{X}$; sous-bande $^2\Sigma_u^+ - {}^2\Pi_{1/2}$

Etat $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ de $^{12}CO_2^+$ et $^{13}CO_2^+$

Table A-18 termes spectraux et dédoublement Λ en cm^{-1} des niveaux 000 et 100 de $^2\Sigma_u^+$ dans $^{12}CO_2^+$ et du niveau 000 de $^2\Sigma_u^+$ dans $^{13}CO_2^+$ par rapport au niveau $\tilde{X}$ 000

Etat $\tilde{X}^2\Pi_g$ de $^{13}CO_2^+$

Table A-19 : $\Delta_2 F''_j$ ($= F''_{j+1} - F''_{j-1}$) observés dans le niveau 000

Transition $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ dans $^{12}CO_2^+$: nombres d'onde en cm^{-1} des raies rotationnelles attribuées aux bandes v'00 - 100/020

Table A-1 bande 200-100 ; sous-bande $^2\Pi_{1/2} - {}^2\Pi_{1/2}$

$J - \frac{1}{2}$	R_s	R_f	P_s	P_f
0				
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7		29453.60		
8	29453.60			
9		453.68		
10	453.68		29438.50	
11		453.68		29437.07
12	453.60		435.52	
13		453.60		434.01
14	453.22		432.35	
15		453.00		430.57
16	452.64		428.92	
17		452.31		427.21
18	451.79		425.28	
19		451.30		423.42
20	450.66		421.39	
21		450.13		419.38
22	449.28		417.20	
23		448.59		415.13
24	447.64		412.80	
25		446.84		410.53
26	445.73		408.08	
27		444.85		405.80
28	443.52		403.10	
29		442.60		400.79
30	441.24		398.04	
31		440.05		395.47
32	438.64		392.63	
33		437.30		389.93
34	435.65		387.00	
		434.31		

Table A-2 bande 200-020 ; sous-bande $^2\Pi_{3/2} - \kappa^2\Pi_{3/2}$

$J - \frac{1}{2}$	R_e	R_f	P_e	P_f
0				
1				
2				
3				
4			29490.80	
5				29489.71
6			488.61	
7				487.37
8	29498.51		486.08	
9		29498.51		484.72
10	498.51		483.29	
11		-		481.82
12	498.22		480.20	
13		498.00		478.52
14	497.68		476.86	
15		497.24		475.08
16	496.78		473.24	
17		496.24		471.27
18	495.71		469.33	
19		494.93		467.20
20	494.26		465.14	
21		493.30		462.83
22	492.53		460.67	
23		491.41		458.15
24	490.50		455.90	
25		489.22		453.22
26	488.25		450.82	
27		486.77		447.97
28	485.71		445.52	
29		484.09		442.47
30	482.85		439.88	
31		481.01		436.63
32	479.72		434.01	
33		477.64		430.57
34	476.33		427.83	

Table A-3 bande 200-020 ; sous-bandes $^2\Pi_{3/2} - \mu^2\Pi_{3/2}$ et $^2\Pi_{1/2} - \mu^2\Pi_{1/2}$

$J - \frac{1}{2}$	R_e	R_f	P_e	P_f	R_e	R_f	P_e	P_f
0								
1								
2	29844.45							
3		29844.95		29839.31				
4	845.41		29838.47				29920.67*	
5		845.76*		837.47				29919.50
6	846.16		836.46				918.17	
7		846.37		835.33				916.91
8	846.69		834.19		29927.93*		915.37	
9		846.77*		832.94		29927.93*		913.99
10	846.97		831.70		927.55*		912.22	
11		846.97*		830.27				910.73
12	846.97*		828.98		926.91		908.76	
13		846.77*		827.37		926.74		907.19
14	846.77*		826.01		925.89		904.96	
15		846.37		824.19		925.66		903.33*
16	846.37*		822.78		924.59		900.87	
17		845.70*		820.77		924.30		899.15*
18	845.66*		819.29		922.97		896.47	
19		844.77		817.05		922.63		894.71
20	844.65		815.54		921.05		891.75	
21		843.56		813.06		920.67		889.97
22	843.40		811.51		918.84		886.74	
23		842.07		808.81		918.45		884.95
24	841.87*		807.23		916.32		881.44	
25		840.29		804.25		915.92		879.64
26	840.08		802.66		913.52		875.86	
27		838.19		799.42		913.13		874.06
28	838.02*		797.84		910.41		869.97	
29		835.88		794.29		910.05		868.18
30	835.67		792.69		907.02		863.79	
31		833.23		788.88		906.68		862.05
32	832.14*		787.31		903.33*		857.35	
33				783.26		903.05		855.63
34							850.59	

Table A-4 bande 100-100 ; sous-bandes $^2\Pi_{3/2} - {}^2\Pi_{3/2}$ et $^2\Pi_{1/2} - {}^2\Pi_{1/2}$

$J - \frac{1}{2}$	R_e	R_f	P_e	P_f	R_e	R_f	P_e	P_f
0								
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8	28422.25*		28409.69*					
9		28422.36*		28408.54		28333.01		
10	422.56*		407.27		28333.01			
11		422.56*		405.98		333.01		
12	422.56*		404.40		333.01		28314.79	
13		422.56*		403.17		-		28313.33
14	422.36*		401.58		332.75		311.70	
15		422.25*		400.15		332.50		310.14
16	491.98		398.46		332.15		308.40	
17		421.82*		396.89*		331.82		306.60
18	421.32*		394.98		331.42		304.77	
19		421.09*		393.30*		330.90*		302.97
20	420.53*		391.27		330.33		300.96	
21		420.15*		389.63*		329.75		299.04
22	419.25		387.31		329.02*		296.90	
23		418.91		385.58		328.40		294.86
24	417.91*		383.18*		327.57*		292.58	
25		417.42		381.32		326.81		290.41
26	416.18*		378.68		325.83			
27		415.69*		376.81		324.99		
28	414.24		373.97					
29		413.75		372.02*				
30	411.99*		368.95*					
31		411.44*		367.06				
32	409.60		363.78					
33		408.94		361.75*				
34	406.71*		358.18*					
35		406.27		356.22*				
36	403.71*		352.43					
37		403.40*		350.60*				
38	400.47		346.39					
39		400.15		344.64				
40	396.98*		340.22					
41		396.45		338.19				
42	393.30*		333.47					
43		392.68		331.56				
44	389.15							
45		389.63						
46								
47		385.45						
48								
49		380.99						
50								
51		376.26						

Table A-5 bande 100-020 ; sous-bandes $^2\Pi_{3/2} - \kappa^2\Pi_{3/2}$ et $^2\Pi_{1/2} - \kappa^2\Pi_{1/2}$

$J - \frac{1}{2}$	R_e	R_f	P_e	P_f	R_e	R_f	P_e	P_f
0								
1								
2			28371.59					
3				28370.17*				
4			369.21					
5				367.97*				
6	28375.70*		365.99		28506.18*			
7		28375.89*		364.75		28506.44*		28495.59
8	375.89*		363.42		506.58*		28493.87*	
9		375.89*		362.23*		506.58*		492.61
10	375.89*		360.51		506.44*		491.14*	
11		375.89*		359.16		506.44*		489.60
12	375.70*		357.76		506.18*		487.94*	
13		375.48*		356.22*		505.92		486.33
14	375.10		354.27*		505.64*		484.87*	
15		374.77		352.54*		505.20		482.90*
16	374.38		350.78		504.63*		480.95	
17		373.83		348.93		504.20		478.92*
18	373.42		347.09		503.66		477.02*	
19		372.58*		344.84		502.92		474.91*
20	372.02*		342.96		502.26		472.80	
21		371.19		340.49		501.60*		470.62*
22	370.54		338.84		500.52*		468.43	
23		369.50*		335.97		499.64*		465.98
24	368.36		333.95		498.71*		463.65*	
25		367.40		330.97*		497.84		461.25
26	366.36*		329.08*		496.58*		458.72*	
27		365.11				495.34		456.23*
28	363.98*				494.16*		453.72	
29		362.23*				492.75		450.81
30	361.46				491.68*		448.31	
31		359.36				490.14*		445.42
32	358.33				488.82		442.68*	
33		356.22*				487.17		439.65
34	354.81*				485.73		436.86	
35		352.54*				483.97*		433.55
36	351.35				482.66		-	
37		349.24				480.55		427.33
38	347.54				479.35		424.81	
39						477.03*		421.09*
40	343.45				475.53		418.23	
41						473.25		414.53
42					471.65*		411.44	
43						469.27*		407.71*
44					467.17*		404.40	
						464.95*		400.69

Table A-6 bande 100-020 ; sous-bandes $^2\Pi_{3/2} - \mu^2\Pi_{3/2}$ et $^2\Pi_{1/2} - \mu^2\Pi_{1/2}$

$J - \frac{1}{2}$	R_e	R_f	P_e	P_f	R_e	R_f	P_e	P_f
0								
1								
2	28721.77		28717.61					
3		28722.27		28716.73				28800.90*
4	722.73		715.81				28799.79*	
5		723.15		714.82				-
6	723.52		713.79				797.32*	
7		723.80		712.67				796.09
8	724.04*		711.55		28807.12*		794.56*	
9		724.27		710.29		28807.12*		793.21*
10	724.37*		709.12		806.82*		791.47	
11		724.38*		707.70		806.82*		790.02
12	724.50*		706.44		806.24		788.06	
13		724.38*		704.84		806.09		786.50
14	724.37*		703.51		805.31		784.33	
15		723.97		701.75		805.11		782.70
16	723.97*		700.35		804.10		780.31	
17		723.36		698.37		803.83		778.63
18	723.36*		696.93		802.58		775.93*	
19		722.53		694.73		802.25		774.26
20	722.43		693.25		800.74		771.36	
21		721.40		690.84		800.42		769.60
22	721.27		689.32		798.82*		766.46	
23		720.00		686.65		798.29		764.69*
24	719.86		685.13		796.25		761.26	
25		718.33		682.20		795.87		759.50
26	718.19		680.66		793.56		755.79	
27		716.38		677.48		793.21*		754.03
28	716.23		675.95		790.60		750.05	
29		714.17		672.49		790.29		748.30
30	714.00		670.95		787.36		744.02	
31		711.64		667.19		787.05		742.29*
32	711.49*		665.68		783.86		737.72	
33		708.83		661.63		783.59		736.13*
34					780.07		731.12	

Table A-7 bande 000-100 ; sous-bandes $^2\Pi_{3/2} - {}^2\Pi_{3/2}$ et $^2\Pi_{1/2} - {}^2\Pi_{1/2}$

$J-\frac{1}{2}$	R_e	R_f	P_e	P_f	R_e	R_f	P_e	P_f
0								
1		27.292.55						
2	27293.07*		27288.92					27201.54
3		293.65		27287.97*			27200.44	
4	294.12*		287.14					199.80
5		294.54		286.17			198.80	
6	294.92*		285.13					197.80
7		295.23		284.07*			196.72	
8	295.46*		282.92					195.59
9		-		281.75			194.38	
10	-		280.48		27207.24*	27207.24*		193.14
11		295.79		279.23			191.81	
12	295.79*		277.82		207.24*	207.32*		190.46
13		295.79*		276.46			189.01	
14	295.79*		274.94		207.01	-		187.56
15		295.79*		273.51			185.98	
16	295.46*		271.80		206.55	206.85*		184.42
17		295.46*		270.30			182.72	
18	294.92*		268.44		205.86	206.30		181.03
19		294.77		266.87			179.21	
20	294.12		264.86*		204.96*	205.49		177.43
21		293.88		263.13			175.49	
22	293.07*		261.00		203.80	204.48		173.59
23		292.76		259.30			171.52	
24	291.77		256.92		202.42	203.20		169.50
25		291.41		255.16			167.34	
26	290.22		252.58		200.77	202.19*		165.20*
27		289.80		250.77			162.90	
28	288.41		247.97*		198.97	199.99*		160.66
29		287.97*		246.14			158.24	
30	286.36		243.17*		196.86	198.02		155.90
31		285.87		241.27*			153.36	
32	284.07*		238.06*		194.54	195.81		150.90
33		283.53		236.12			148.23	
34	281.51		232.74*		191.98	193.37*		145.66
35		280.93		230.73*			142.88	
36	278.67		227.12		189.20*	190.72		140.19
37		278.10		225.13			137.28	
38	275.61		221.26			187.82		134.51
39		275.00		219.26			131.45*	
40	272.29		215.18					128.56
41		271.69		213.02			125.42	
42	268.71		208.82					122.39
43		268.08		206.85*			119.14	
44	264.86*		202.19*					115.99
45		264.25		200.19			112.62	
46	260.79		195.35					109.36
47		260.13		193.37*			105.86	
48	256.45		188.21					102.58
49		255.82		186.19			098.83	
50	251.85		180.65					095.41
51		251.23					091.68	
52								088.07
53							084.23	
54								080.48
							076.55	

Table A-8 bande 000-020 ; sous-bandes $^2\Pi_{3/2} - \kappa^2\Pi_{3/2}$ et $^2\Pi_{1/2} - \kappa^2\Pi_{1/2}$

$J - \frac{1}{2}$	R_e	R_f	P_e	P_f	R_e	R_f	P_e	P_f
0								
1								
2								
3								
4								
5				27240.22				
6	27248.87*		27239.24					
7		27249.09*		237.90				
8	249.09		236.64		27380.52*		27367.94	
9		249.29*		235.31		27380.59		27366.61
10	249.29*		233.92		380.52		365.14	
11		249.29*		232.45		380.52*		363.63
12	249.09*		230.96		380.32		362.06	
13		248.88*		229.36		380.09		360.42
14	248.63		227.71		379.81		358.74	
15		248.27		225.96		379.42		356.94
16	247.97*		224.24		379.04		355.17	
17		247.42		222.34		378.61		353.22
18	246.97		220.47		378.01		351.32	
19		246.32		218.40		377.36		349.24
20	245.72		216.43		376.75		347.29	
21		244.89		214.22		375.94		345.02
22	244.21		212.15		375.22		342.93	
23		243.17*		209.75		374.28		340.59
24	242.44		207.59		373.47		338.40	
25		241.27*		204.96*		372.40		335.88
26	240.40		202.76		371.50		333.59	
27		239.05		199.99*		370.28		330.96
28	238.06*		197.68		369.25		328.55	
29		236.51		194.72		367.94		325.80
30	235.51		192.32		366.78		323.30	
31		233.75		189.20*		365.34		320.53
32	232.74*		186.68		364.11		317.81	
33		230.73*		183.33		362.54		314.82
34	229.55				361.20		312.11	
35		227.34				359.52		309.00
36	226.17				358.08		306.16	
37		223.75				356.25		303.08
38	222.53				354.71		300.10	
39		219.85				352.81		296.81
40	218.61				351.19		293.65*	
41								290.22
42					347.48		287.14*	
43								
44					343.51		280.48	
45								
46							373.34	

Etat $\tilde{X}^2\Pi_g$ de $^{12}CO_2^+$

Table A-9 termes spectraux en cm^{-1} des niveaux 100/020 par rapport au niveau 000

J - 1/2	$P_{3/2}$						$P_{1/2}$					
	100		020κ		020μ		100		020κ		020μ	
	f	e	f	e	f	e	f	e	f	e	f	e
0												
1												
2		1164.37										
3												
4		1170.33		1216.14		862.50	1351.61				876.47	
5	1174.44		1220.37		865.14		1359.23	1355.05			-	879.98
6		1179.29		1225.25		868.47		1364.14			895.28	889.44
7	1184.90		1231.01		872.59		1369.87				909.38	
8		1191.25		1237.52		877.41		1376.30	1210.05		926.54	901.99
9	1198.35		1244.76		883.06		1383.53	1391.48	-	1218.13	946.85	917.69
10		1206.20		1252.81		889.38	1400.30			-	970.24	936.46
11	1214.86		1261.52		896.52			1409.73	-		996.71	958.38
12		1224.30		1271.07		904.33	1420.02			1258.16	1026.27	983.38
13	1234.34		1281.36		913.01			1431.01	1270.34	1282.84	1058.90	1011.49
14		1245.26		1292.41		922.29	1442.88			1310.50	1094.60	1042.67
15	1256.84		1304.30		932.54			1455.33	1296.43	1341.25	1133.38	1076.95
16		1269.26		1316.84		943.27	1468.69			1375.07	1175.21	1114.30
17	1282.24		1330.20		955.12			1482.68	1325.68	1411.91	1220.10	1154.73
18		1296.32		1344.25		967.26	1497.59			1451.79	1268.07	1198.25
19	1310.79		1359.24		980.72			1513.07	1358.02	1494.69	1319.06	1244.82
20		1326.36		1374.77		994.29	1529.50			1540.61		1294.47
21	1342.32		1391.31		1009.35			1546.52	1393.38	1589.67		1347.23
22		1359.51		1408.30		1024.37	1564.46					
23	1376.88		1426.42		1041.04			1582.98	1431.76			
24		1395.61		1444.87		1057.48	1602.38					
25	1414.47		1464.64		1075.77			1622.51	1474.12			
26		1434.81		1484.60		1093.62	1643.48					
27	1455.08		1505.87		1113.56			1665.08	1517.63			
28		1477.03		1527.37		1132.80	1687.52					
29	1498.73		1550.15		1154.40			1710.61	1565.06			
30		1522.29		1573.14		1175.01	1734.67					
31	1545.43		1597.51		1198.24			1759.22	1615.65			
32		1570.53		1621.94		1220.30	1784.82					
33	1595.12		1647.92		1245.23			1810.89				
34		1621.91		1673.98		1268.63	1837.99					
35	1647.84				1295.21			1865.58				
36		1676.27					1894.18					
37	1703.65							1923.32				
38		1733.63					1953.44					
39	1762.45							1984.04				
40		1794.05					2015.72					
41	1824.33							2047.82				
42		1857.51					2081.02					
43	1889.10							2114.63				
44		1924.01					2149.35					
45	1957.00							2184.47				
46		1993.51					2220.63					
47	2027.90							2257.39				
48		2066.08					2295.09					
49	2101.86							2333.22				
50		2141.67					2372.52					
51								2412.14				
52							2452.99					
53								2494.08				
54												

Table A-10 moyenne des $\Delta_2 F''_j$ (= $F_{j+1} - F''_{j-1}$) observés dans les niveaux 100/020 .

J - 1/2	$100_{1/2}$		$020\kappa_{3/2}$		$020\kappa_{1/2}$		$100_{3/2}$		$020\mu_{1/2}$		$020\mu_{3/2}$	
	e	f	e	f	e	f	e	f	e	f	e	f
0												
1												
2		4.73										
3	5.86						5.96				5.97	
4		7.62						7.38		7.93		7.45
5	9.09		9.10				8.96		9.45		8.94	
6		10.64		10.66				10.46		10.88		10.46
7	12.17		12.28		12.43		11.96		12.56		11.97	
8		13.66		13.74		14.04		13.44		14.10		13.47
9	15.17		15.29		15.38		14.92		15.69		14.95	
10		16.77		16.74		17.15		16.51		17.15		16.50
11	18.25		18.26		18.50		18.13		18.78		17.97	
12		19.72		19.85		19.92		19.49		20.32		19.52
13	21.28		21.34		21.53		20.96		21.92		20.97	
14		22.87		22.94		23.21		22.50		23.41		22.58
15	24.31		24.42		24.67		24.00		24.99		24.00	
16		25.80		25.90		26.10		25.41		26.45		25.59
17	27.35		27.41		27.67		27.05		28.12		27.02	
18		28.89		29.04		29.25		28.54		26.56		28.64
19	30.39		30.53		30.75		30.06		31.18		30.08	
20		31.91		32.08		32.34		31.53		32.63		31.68
21	33.45		33.55		33.82		33.13		34.28		33.10	
22		34.96		35.14		35.36		34.56		35.69		34.74
23	36.46		36.66		36.84		36.11		37.35		36.15	
24		38.00		38.19		38.39		37.59		38.78		37.79
25	39.54		39.67		39.88		39.19		40.43		39.18	
26		41.02		41.22		41.42		40.81		41.84		40.84
27	42.57		42.71		42.90		42.23		43.52		41.22	
28		44.05		44.29		44.50		43.64		44.89		43.84
29	45.54		45.78		46.06		45.26		46.57		46.28	
30		47.15		47.36		47.43		46.71		47.97		46.99
31	48.60		48.79		48.98		48.24		49.65		48.32	
32		50.14		50.40		50.46		49.69		50.99		49.98
33	51.67				51.97		51.38		52.76			
34		53.18				53.57		52.72				
35	54.69				55.04		54.36					
36		56.19				56.57		55.68				
37	57.74				57.93		57.39					
38		59.26				59.45		58.78				
39	60.72				61.09		60.39					
40		62.28				62.54		61.93				
41	63.78				64.07		63.48					
42		65.30				65.55		64.76				
43	66.81				67.22		66.48					
44		68.33				68.59		67.94				
45	69.84						69.50					
46		71.28						70.90				
47	72.92						72.57					
48		74.46						73.96				
49	75.83						75.59					
50		77.43										
51	78.92											
52		80.47										
53	81.95											

Table A-11 écarts en cm^{-1} entre les termes spectraux des niveaux $100_{1/2}$; $020\ K_{3/2}$ et $100_{3/2}$ pour les niveaux e et f

$J - \frac{1}{2}$	e		f	
	$F_J(100_{1/2}) - F_J(020K_{3/2})$	$F_J(100_{1/2}) - F_J(100_{3/2})$	$F_J(100_{1/2}) - F_J(020K_{3/2})$	$F_J(100_{1/2}) - F_J(100_{3/2})$
1				
2		184.92		
3				184.55
4	138.91	184.72		
5			138.87	184.79
6	138.90	184.85		
7			138.85	184.97
8	138.79	185.06		
9			138.77	185.19
10	138.67	185.31		
11			138.80	185.45
12	138.66	185.43		
13			138.67	185.68
14	138.60	185.75		
15			138.60	186.05
16	138.49	186.06		
17			138.50	186.44
18	138.43	186.36		
19			138.35	186.79
20	138.29	186.69		
21			138.18	187.17
22	138.19	187.01		
23			138.00	187.57
24	137.99	187.36		
25			137.81	187.98
26	137.86	187.71		
27			137.61	188.39
28	137.72	188.05		
29			137.37	188.80
30	137.48	188.33		
31			137.16	189.24
32	137.29	188.69		
33			136.90	189.69
34		188.98		
35			136.65	190.15
36		189.31		
37				190.66

Transition $\tilde{B}$-$\tilde{X}$ dans $^{12}CO_2^+$: nombres d'onde en cm^{-1} des raies rotationnelles attribuées aux bandes 100-100/020

Table A-12 bande 100-100 ; sous-bande $^2\Sigma_u^+ - {}^2\Pi_{3/2}$

$J-\frac{1}{2}$	$S_{R_{21}}$	R_{11}	$R_{Q_{21}}$	Q_{11}	$Q_{P_{21}}$	P_{11}
	ff	ee	fe	ef	ff	ee
1	34710.67					
2						
3	713.05*					
4			34709.76			
5	715.31*				34705.65	
6		34710.42	710.44			34699.77
7	717.67*				704.86	
8		711.56	711.30			698.26*
9	720.07*				704.20	
10		712.50	712.17			696.55
11	722.45			34703.95	703.61	
12		713.44	713.05*			694.52
13	-			703.21*	702.99	
14		714.41	713.95			692.44*
15	727.33			702.90*	702.37*	
16		715.31*	714.84			690.35*
17	729.76*			702.37*	701.84	
18		716.30	715.70			688.25*
19	732.20*			701.84	701.27*	
20		717.25*	716.56			686.16*
21	734.57			701.27	700.68	
22		718.15*	717.25*			-
23	736.91			700.73	699.94*	
24		719.09*	718.15*			682.00*
25	739.23*			700.20	699.30	
26		720.07*	718.88			679.82
27	741.45*			699.59*	698.60	
28		720.78	719.53			677.80
29	743.65*			699.03	697.78	
30		721.43	720.07*			675.54
31	745.55*			698.26*	696.89*	
32		722.24*	720.56			673.12
33				697.57	695.89	
34		722.92	720.78*			670.82
35				696.89*	694.84*	
36		723.68				

Table A-13 bande 100-020 ; sous-bande $^2\Sigma_u^+ - \kappa^2\Pi_{3/2}$

$J - \frac{1}{2}$	$^sR_{21}$	R_{11}	$^RQ_{21}$	Q_{11}	$^QP_{21}$	P_{11}
	ff	ee	fe	ef	ff	ee
0						
1					34661.35	
2			34663.34			
3					660.50	
4			663.81*			
5	34669.30			34658.66*	659.77	
6		34664.39	-			34653.78
7	671.56			-	658.67	
8		665.27*	665.07			652.00
9	673.68			658.18*	657.79	
10		665.92	665.60			650.07
11	675.75*			657.20	656.86	
12		666.62	-			647.88
13	677.80			656.29	655.91	
14		667.27	-			645.28
15	679.82			655.37	654.91	
16		667.87	667.27*			642.82
17	681.76*			654.39	655.78*	
18		668.42	667.87*			640.34
19	683.79*			653.38	652.78	
20		668.87	668.19*			637.82
21	685.65*			652.32	651.64	
22		669.30*	668.42*			635.28
23	687.44			651.14	650.47	
24		669.78	668.86*			632.69
25	-			650.08	649.19	
26		670.09*	669.14*			630.05
27	690.77*			648.86	647.86	
28		-	669.14*			627.36
29	692.20			647.58	646.41	
30		670.52*	669.30*			624.62
31	693.48			646.21*	644.80*	
32		670.82	669.14*			621.81
33	694.84*			644.80	643.06	
34		670.82*	-			618.93
35				643.48*	641.27	
36						615.94

Table A-14 bande 100-100 ; sous-bande $^2\Sigma_u^+ - {}^2\Pi_{1/2}$

$J - \frac{1}{2}$	R_{22}	$^QR_{12}$	Q_{22}	$^PQ_{12}$	P_{22}	$^QP_{12}$
	ff	ee	fe	ef	ff	ee
1	34526.42*					
2			34524.10*			
3	528.54*				34521.63	
4			524.98			
5	530.54*				520.87*	
6		34525.47*	-			
7	532.74				519.94	
8		526.42*	-			34513.19*
9	534.89*			34519.31*	519.07*	
10		527.30*	527.05*			511.26
11	537.06*			518.50	518.14	
12		528.09*	527.58*			509.06*
13	539.18*			517.52**	517.52**	
14		528.76*	528.21			506.79*
15	541.26*			516.84	516.33	
16		529.38*	528.76*			504.35
17	543.36			515.96*	515.45	
18		529.94*	529.38*			501.97
19	545.40*			515.06*	514.48	
20		530.54*	530.01*			499.56*
21	547.40			514.15*	513.48*	
22		531.20	530.42*			496.99*
23	549.36			513.19*	512.47	
24		531.81*	530.86*			494.70
25	551.26			512.19*	511.38	
26		532.24*	531.20			492.19*
27	553.07			511.26	510.29*	
28		532.74	531.51*			489.73*
29	554.78*			510.29	509.06*	
30		533.09	531.81*			487.13
31	556.33			509.06*	507.71*	
32		533.44*	531.81*			484.46*
33	557.99			507.93		
34		533.94	531.81*			481.89
35	559.04			506.79*		
36		534.31	531.51*			
				505.83*		

Transitions $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ et $\tilde{B}$-$\tilde{X}$ dans $^{13}CO_2^+$: nombres d'onde en cm^{-1} des raies rotationnelles attribuées à la bande 000-000

Table A-15 bande 000-000 de $\tilde{A}$-$\tilde{X}$; sous-bandes $^2\Pi_{3/2} - {}^2\Pi_{3/2}$ et $^2\Pi_{1/2} - {}^2\Pi_{1/2}$

	$^2\Pi_{3/2} - {}^2\Pi_{3/2}$				$^2\Pi_{1/2} - {}^2\Pi_{1/2}$					
	R_1		Q_1		P_1		R_2		P_2	
$J - \frac{1}{2}$	e	f	e	f	e	f	e	f	e	f
1		28517.52								
2	28518.08		28515.63		28513.87					
3		518.58		28515.42		28512.96				
4	518.98		515.12*		511.99					
5				514.82		510.95				
6			514.30*		509.84					
7						508.68			28445.64	
8					507.46					28444.56
9		28520.13*				506.16		28456.04*	443.30	
10	520.13*				504.81		28456.04*			442.02
11		520.13*				503.40		456.04	440.66	
12	520.13*				501.93		456.04*			439.32
13		519.79*				500.40		456.04*	437.81	
14	519.79*				498.80		455.81			436.35
15		519.50				497.16		455.60	434.71	
16	519.15				495.43		455.23			433.11
17		518.78				493.66		454.92	431.35	
18	518.30				491.81		454.44			429.65
19		517.79				489.91		453.98	427.79	
20	517.21				487.94		453.43			425.95
21		516.58				485.92		452.91	423.94	
22	515.87				483.82		452.17			422.01
23		515.12*				481.68		451.54	419.85	
24	514.30*				479.45		450.86			417.79
25		513.41				477.18		449.90	415.55	
26	512.47				474.84		448.88			413.38
27		511.46				472.45		448.05	410.99	
28	510.40				469.98		446.90			408.70
29		509.27				467.46		445.93	408.23	
30	508.06				464.86		444.66			403.83
31		506.82				462.21		443.56	401.17	
32	505.50				459.51		442.20			398.66
33		504.12				456.74		440.99	395.89	
34	502.87				453.98		439.49			393.28
35		501.17				451.03		438.16	390.39	
36	499.60				448.06		436.51			387.84
37		498.00				445.07		435.09	384.62	
38	498.30				442.02		433.32			381.75
39		494.55				438.84		431.76	378.61	
40	492.73				435.62		429.86			375.62
41		490.88				432.38		428.19	372.36	
42	488.97				429.06		428.18			369.28
43		486.95				425.67		424.38	365.88	
44	484.89				422.17		422.17			362.70
45		482.78				418.68		420.30	359.19	
46	480.58				415.13		418.04			355.88
47		478.33				411.47		416.00	352.22	
48	476.01				407.78		413.61			348.77
49		473.67				404.02		411.47	345.00	
50	471.22				400.24		408.96			341.44
51		458.76				396.37			337.54	
52	466.13				392.42					333.87
53		463.58				388.39			329.84	
54	460.87									326.06
55		458.16							321.92	

Table A-16 . bande 000-000 de $\tilde{B}$-$\tilde{X}$; sous-bande $^2\Sigma_u^+ - {}^2\Pi_{3/2}$

$J-\frac{1}{2}$	P_{11}	$^QP_{21}$	Q_{11}	$^RQ_{21}$	R_{11}	$^SR_{21}$
1		34662.80	34662.80			
2	34660.90			34664.67	34664,67	
3		662.03	662.03			
4	658.63			665.44	665.44	
5		661.28	661.28			34671.12
6	656.36			666.13	666.26	
7		660.56	660.56			673.39
8	654.20			666.96	667.07	
9		659.74	659.86			675.66
10	651.91			667.71	667.89	
11		658.98	659.14			677.95
12	649.66			668.47	668.71	
13		658.23	658.46			680.24
14	647.44			669.23	669.50	
15		657.47	657.74			682.52
16	645.23			670.00	670.32	
17		656.71	657.04			684.82
18	643.01			670.78	671.12	
19		655.98	656.36			687.11
20	640.79			671.56	671.95	
21		655.23	655.63			689.39
22	638.55			672.33	672.76	
23		654.48	654.92			691.69
24	636.33			673.10	673.56	
25		653.74	654.20			694.00
26	634.11			673.89	674.38	
27		653.01	653.51			696.26
28	631.88			674.63	675.19	
29		652.23	652.80			698.79
30	629.65			675.38	675.99	
31		651.47	652.08			700.79
32	627.42			676.13	676.82	
33		650.71	651.35			703.03
34	625.17			676.82	677.57	
35		649.94	650.58			705.26
36	622.92			677.57	678.29	
37		649.09	649.94			707.46
38	620.66			678.29	678.98	
39		648.27	649.09			709.63
40	618.36			679.54	679.72	
41		647.44	648.27			711.72
42	616.04			680.11	680.36	
43		646.52	647.44			713.77
44	613.68			680.67	681.03	
45		645.57	646.52			715.56
46	611.28				681.58	
47		644.32	645.67			718.25
48	608.85				682.12	
49		643.98	644.56			719.69
50	606.32				682.52	
51		642.52	643.44			722.01
52	603.70				682.78	
53		641.70				723.42
54	600.96				682.78	
55						724.81
56	697.95				682.97	
57						725.95
58						
59						726.78

Table A-17 bande 000-000 de $\tilde{B}$-$\tilde{X}$; sous-bande $^2\Sigma_u^+ - {}^2\Pi_{1/2}$

$J - \frac{1}{2}$	$^QP_{12}$	P_{22}	$^PQ_{12}$	Q_{22}	$^QR_{12}$	R_{22}
	ee	ff	ef	fe	ee	ff
1				34503.38	34503.38	
2	34500.35	34502.23	34502.23			
3		501.47	501.47	504.13	504.13	
4	498.13					34508.30
5		500.73	500.73	504.88	504.88	
6	495.75					510.50
7		499.81	499.94	505.55	505.07	
8	493.47					512.71
9		499.00	499.12	506.26	506.40	
10	491.16					515.06
11		498.13	498.33	506.97	507.15	
12	488.87					517.12
13		497.30	497.52	507.64	507.86	
14	486.52					519.31
15		496.43	496.75	508.30	508.58	
16	484.19					521.49
17		495.57	495.85	508.97	509.29	
18	481.83					523.65
19		494.68	495.02	509.61	509.98	
20	479.47					525.80
21		493.77	494.16	510.24	510.64	
22	477.07					527.94
23		492.86	493.29	510.85	511.31	
24	474.69					530.07
25		491.93	492.39	511.45	511.95	
26	472.28					532.19
27		491.02	491.48	512.10	512.56	
28	469.85					534.26
29		490.02	490.53	512.71	513.15	
30	467.41					536.31
31		489.01	489.61	513.15	513.69	
32	464.94					538.32
33		488.03	488.66	513.69	514.21	
34	462.45					540.34
35		486.99	487.64	514.21	514.84	
36	459.93					542.32
37		485.91	486.64	514.64	515.38	
38	457.40					544.26
39		484.80	485.55	515.70	515.70	
40	454.82					546.13
41		483.65	484.43	515.93	516.23	
42	452.21					547.95
43		482.41	483.29	516.40	516.59	
44	449.53					549.70
45		481.12	482.07		516.87	
46	446.81					551.15
47		479.47	480.82		517.12	
48	444.03					553.50
49		478.87	479.47		517.28	
50	441.15					554.73
51		477.07	477.97		517.28	
52	438.17					556.58
53		475.86	474.49		517.28	
54	435.04					557.61
55		473.87			516.87	
56						558.59
57		471.83				
58						
59		469.53				

Etat $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ de $^{12}CO_2^+$ et $^{13}CO_2^+$

Table A-18 termes spectraux et dédoublement **Λ** en cm^{-1} des niveaux 000 et 100 de $^2\Sigma_u^+$ dans $^{12}CO_2^+$ et du niveau 000 de $^2\Sigma_u^+$ dans $^{13}CO_2^+$ par rapport au niveau $\tilde{X}$ 000

N	$\tilde{B}$ 000 de $^{12}CO_2^+$			$\tilde{B}$ 100 de $^{12}CO_2^+$			$\tilde{B}$ 000 de $^{13}CO_2^+$		
	F_e		F_f	F_e	F_f	e-f	F_e	F_f	e-f
1	34590.0		34597.9				34583.66	34583.66	0.00
2									
3	593.8	34604.2	601.3		35873.29		587.46	587.45	0.01
4									
5	600.5	610.6	607.3	35879.04	880.09	- 1.05	594.31	594.31	0.00
6									
7	610.2	619.9	616.2	889.55	889.72	- 0.17	604.24	604.13	0.11
8									
9	622.8	632.5	628.3	902.78	902.57	0.21	617.18	617.04	0.14
10									
11	638.3	648.1 34658.4	643.4	918.77	918.41	0.36	633.17	632.98	0.19
12									
13	657.4	666.7 675.5	661.3	937.73	937.35	0.38	652.20	651.97	0.23
14									
15	679.0	695.5	683.1	959.69	959.20	0.49	674.27	674.00	0.27
16									
17	703.9	712.7 718.6	707.3	984.62	984.10	0.52	699.37	699.05	0.32
18									
19	732.0	760.44 744.9	734.2	36012.61	36012.03	0.58	727.51	727.15	0.36
20									
21	762.9	771.18 774.4		043.62	042.98	0.64	758.68	758.28	0.40
22									
23		805.01 807.1		077.64	076.88	0.76	792.90	792.45	0.45
24									
25		842.13 843.4		114.70	113.82	0.88	830.13	829.66	0.47
26									
27		882.06 883.0		154.75	153.72	1.03	870.40	869.92	0.48
28									
29		925.04 925.8		197.78	196.56	1.22	913.70	913.17	0.53
30									
31		970.91 971.8		243.70	242.34	1.36	960.02	959.48	0.54
32									
33		35022.65 35021.0		292.74	291.02	1.72	35009.37	35008.75	0.62
34									
35		074.86 073.34		344.80	342.70	2.10	061.73	061.07	0.66
36									
37		127.86 128.60		399.92	397.07	2.85	117.20	116.40	0.80
38									
39		188.18 186.99					175.48	174.76	0.72
40									
41		249.36 248.44					236.88	236.27	0.61
42									
43		313.81 312.91					301.26	300.38	0.88
44									
45		381.33 380.46					368.61	367.67	0.94
46									
47		451.91 451.03					438.94	437.71	1.23
48									
49		525.50 524.56					512.23		
50									
51		602.18 601.20					588.50		
52									
53		681.83 680.85					667.55		
54									
55		764.50 763.53					749.40		
56									
57		850.16 849.16							
58									
59		938.86 937.83							
60									
61		36030.51 36029.60							
62									
63		125.18 124.30							
64									
65		222.81 221.96							
66									
67		- -							
68									
69		428.77 428.47							
70									
71		533.24 533.17							
72									
73		643.03							

Table A-19 : $\Delta_2F''_j$ (= $F''_{j+1} - F''_{j-1}$) observés dans le niveau 000

$J - \frac{1}{2}$	$\tilde{X}_{000\ 3/2}$		$\tilde{X}_{000\ 1/2}$	
	$\Delta_2F''_e$	$\Delta_2F''_f$	$\Delta_2F''_e$	$\Delta_2F''_f$
0				
1	3.04		3.05	
2		4.56		4.58
3	6.08		6.10	
4		7.59		7.64
5	9.11		9.15	
6		10.61		10.68
7	12.15		12.21	
8		13.67		13.74
9	15.18		15.25	
10		16.70		16.79
11	18.22		18.31	
12		19.75		19.81
13	21.26		21.35	
14		22.78		22.89
15	24.29		24.41	
16		25.81		25.94
17	27.33		27.45	
18		28.85		28.98
19	30.37		30.51	
20		31.88		32.04
21	33.49		33.55	
22		34.92		35.08
23	36.43		36.60	
24		37.94		38.13
25	39.47		39.65	
26		40.98		41.17
27	42.50		42.69	
28		44.02		44.22
29	45.52		45.73	
30		47.05		47.26
31	48.56		48.79	
32		50.07		50.31
33	51.58		51.82	
34		53.10		53.35
35	54.61		54.87	
36		56.13		56.39
37	57.64		57.90	
38		59.15		59.43
39	60.66		60.95	
40		62.18		62.46
41	63.69		63.98	
42		65.21		65.51
43	66.71		67.02	
44		68.22		68.53
45	69.73		70.06	
46		71.25		71.58
47	72.75		73.08	
48		74.27		74.60
49	75.77		76.11	
50		77.28		77.64
51	78.78		79.15	
52		80.30		80.66
53	81.80		82.18	
54		83.32		83.69
55	84.82		85.20	
56		86.33		86.72
57	87.83		88.23	
58		89.34		89.74

ANNEXE B

A N N E X E B

Obtention du paramètre $\alpha^{(3)}_{RT,F}$ en $\Delta\Lambda = 0 \quad \Delta 1 = 0 \quad \Delta\Sigma = 0$

1/ Obtention de $\alpha^{(3)}_{F}$:

$$H'_{ii} = H_{ii} - \frac{\sum_k \langle i|B(J^2 - J_z^2)|i\rangle\langle i|H_F|k\rangle\langle k|H_F|i\rangle}{(E_i - E_k)^2}$$

$$|v_1 v_2 v_3\rangle|\Lambda\ 1\ \Sigma\rangle_{(i)} \xrightarrow{W_1} |v_1 + 1\ v_2\ v_3\rangle|\Lambda\ 1\ \Sigma\rangle \quad (k)$$

$$\xrightarrow{W_3} |v_1 + 1\ v_2\ v_3\rangle|\Lambda \mp 2\ 1 \pm 2\ \Sigma\rangle \quad (k)$$

$$\xrightarrow{W_2} |v_1 - 1\ v_2\ v_3\rangle|\Lambda \mp 2\ 1 \pm 2\ \Sigma\rangle \quad (k)$$

$$\xrightarrow{W_4} |v_1 - 1\ v_2\ v_3\rangle|A\ 1\ \Sigma\rangle \quad (k)$$

$$H'_{ii} = H_{ii} - \frac{B}{\omega_1^2}[4 W_1^2 (v_2 + 1)^2 + 4 W_2^2 (v_2 + 2 \mp 1)(v_2 \pm 1)][2 v_1 + 1] \cdot f_1(J)$$

$$= H_{ii} - \frac{4B}{\omega_1^2}[W_1^2 (v_2 + 1)^2 + W_2^2 (v_2^2 + 2 v_2 \pm 2 1 - 1^2)][2 v_1 + 1] \cdot f_1(J)$$

$$= H_{ii} - \frac{8B}{\omega_1^2}[(W_1^2 + W_2^2)(v_2 + 1)^2 - W_2^2 (1 \mp 1)^2][v_1 + \tfrac{1}{2}] \cdot f_1(J)$$

$$= H_{ii} - \frac{8B}{\omega_1^2}[(W_1^2 + W_2^2)(v_2 + 1)^2 - W_2^2 \cdot K^2][v_1 + \tfrac{1}{2}] \cdot f_1(J)$$

$$= H_{ii} - \alpha^{(3)}_F \cdot f_1(J)$$

2/ Obtention de $\alpha^{(3)}_{RT}$

$$H'_{ii} = H_{ii} - \sum_k \frac{\langle i|B(J^2 - J_z^2)|i\rangle\langle i|H_{RT}|k\rangle\langle k|H_{RT}|i\rangle}{(E_i - E_k)^2}$$

$$|v_1 v_2 v_3\rangle|\Lambda\ 1\ \Sigma\rangle \begin{cases} \nearrow |v_1\ v_2 + 2\ v_3\rangle|\Lambda \mp 2\ 1 \pm 2\rangle \quad (k) \\ \searrow |v_1\ v_2 - 2\ v_3\rangle|\Lambda \mp 2\ 1 \pm 2\rangle \quad (k) \end{cases}$$

$$H'_{ii} = H_{ii} - \frac{B(\varepsilon\omega_2)^2}{16(2\omega 2)^2}\left[(v_2 \mp 1 + 2)(v_2 \mp 1 + 4) + (v_2 \pm 1)(v_2 \pm 1 - 2)\right] \cdot f_1(J)$$

$$= H_{ii} - \frac{B\varepsilon^2}{64}\left[2\,v_2^2 + 4\,v_2 \mp 8\,1 + 8 + 2\,1^2\right] \cdot f_1(J)$$

$$= H_{ii} - \frac{B\varepsilon^2}{64}\left[2(v_2 + 1)^2 + 2\left((1 \mp 2)^2 - 1\right)\right] \cdot f_1(J)$$

$$= H_{ii} - \frac{B\varepsilon^2}{32}\left[(v_2 + 1)^2 + K(K + 2\Lambda)\right] \cdot f_1(J)$$

$$= H_{ii} - \alpha_{RT}^{(3)} \cdot f_1(J)$$

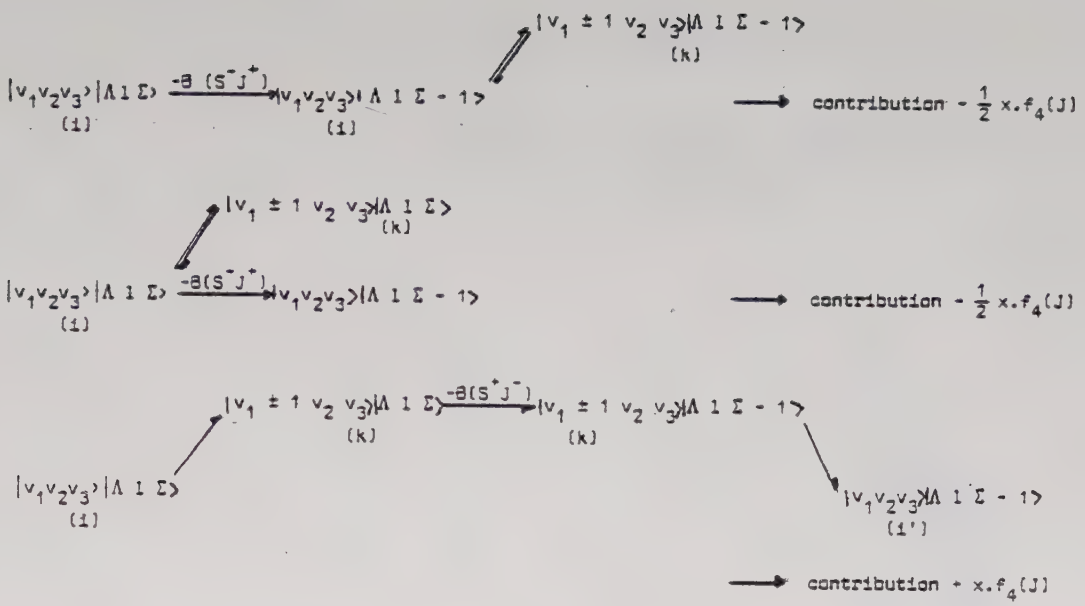
Obtention d'un paramètre $\alpha_{RT,F}^{(3)}$ en $\Delta\Lambda = 0 \quad \Delta 1 = 0 \quad \Delta\Sigma = 1$

1/ Obtention de $\alpha_F^{(3)}$

$$H'_{ii'} = H_{ii'} - \frac{1}{2}\sum_k \frac{\langle i|-B\,S^{\mp}J^{\pm}|i'\rangle\langle i'|H_F|k\rangle\langle k|H_F|i'\rangle}{(E_i - E_k)^2}$$

$$- \frac{1}{2}\sum_k \frac{\langle i|H_F|k\rangle\langle k|H_F|i\rangle\langle i|-B\,S^{\mp}J^{\pm}|i'\rangle}{(E_i - E_k)^2}$$

$$+ \frac{1}{2}\sum_k \frac{\langle i|H_F|k\rangle\langle k|-B\,S^{\mp}J^{\pm}|k'\rangle\langle k'|H_F|i'\rangle}{(E_i - E_k)^2}$$



la contribution totale $-\frac{1}{2}\,x\,.\,f_4(J) - \frac{1}{2}\,.\,x\,f_4(J) + x\,f_4(J)$ est nulle

2/ Obtention de $\alpha_{RT}^{(3)}$

On a là aussi une somme de trois termes $-\frac{1}{2}\,y\,f_4(J) - \frac{1}{2}\,y\,f_4(J) + y.f_4(J)$

La contribution totale est nulle

Obtention du paramètre A_D en $\Delta\Lambda = 0 \quad \Delta l = 0 \quad \Delta\Sigma = 0$

$$H'_{ii} = H_{ii} - \sum_k \frac{\langle i|2\,A\,L_z S_z|i\rangle\langle i|G^{\pm}J^{\mp}|k\rangle\langle k|G^{\mp}J^{\pm}|i\rangle}{(E_i - E_k)^2}$$

$$H'_{ii} = H_{ii} - 2\,AB^2\,\Lambda\Sigma\left[\frac{\Phi^2}{(\omega_2+\omega_3)^2}(v_3+1)(v_2+1+2) + \frac{\Phi^2}{(\omega_2+\omega_3)^2}(v_3+1)(v_2-1+2)\right.$$

$$+ \frac{\Omega^2}{(\omega_3-\omega_2)^2}(v_3+1)(v_2-1) + \frac{\Omega^2}{(\omega_3-\omega_2)^2}(v_3+1)(v_2+1)$$

$$+ \frac{\Omega^2}{(\omega_3-\omega_2)^2}v_3(v_2+1+2) + \frac{\Omega^2}{(\omega_3-\omega_2)^2}v_3(v_2-1+2)$$

$$\left. + \frac{\Phi^2}{(\omega_2+\omega_3)^2}v_3(v_2-1) + \frac{\Phi^2}{(\omega_2+\omega_3)^2}v_3(v_2+1)\right].f_1(J)$$

$$= H_{ii} - 8\,AB^2\,.\,\Lambda\Sigma\left[\frac{\Phi^2}{(\omega_2+\omega_3)^2} + \frac{\Omega^2}{(\omega_3-\omega_2)^2}\right]\left[v_3+\tfrac{1}{2}\right]\left[v_2+1\right] - 4\,AB^2\,\Lambda\Sigma\left[\frac{\Phi^2}{(\omega_2+\omega_3)^2} - \frac{\Omega^2}{(\omega_3-\omega_2)^2}\right].f_1(J)$$

$$= H_{ii} - \Lambda\Sigma\,.\left[\frac{4\,AB^2}{\omega_2\omega_3}\left[\frac{\omega_2^4 + 6\,\omega_3^2\omega_2^2 + \omega_3^4}{(\omega_3^2-\omega_2^2)^2}\right]\left[v_3+\tfrac{1}{2}\right]\left[v_2+1\right] + 8\,AB^2\,\frac{(\omega_2^2+\omega_3^2)}{(\omega_3^2-\omega_2^2)^2}\right].f_1(J)$$

$$= H_{ii} + \Lambda\Sigma\,.\,A_D\,.\,f_1(J)$$

B I B L I O G R A P H I E

G. AMAT, L. HENRY
Can. Phys. 12, 273, (1958)

J.M. AJELLO
J. Chem. Phys. 55, 3169, (1971)

J.L. BAHR, A.J. BLAKE, J.M. CARVER, V. KUMAR
J. Quant. Spect. Rad. Trans. 9, 1359, (1969)

J.L. BAHR, A.J. BLAKE, J.H. CARVER, J.L. GARDNER, V. KUMAR
J. Quant. Spec. Rad. Trans., 12, 59, (1972)

T. BARROW, R.N. DIXON, G. DUXBURY
Mol. Phys., 27, 1217, (1974)

C.F. BATTEN, J.A. TAYLOR, G.G. MEISELS
J. Chem. Phys., 65, 3316, (1976)

G.H. BEARMAN, H.H. HARRIS, J.J. LEVENTHAL
Appl. Phys. Let., 28, 345, (1976)

P.S. BOLMAN, J.M. BROWN, A. CARRINGTON, I. KOPP, D.A. RAMSAY
Proc. Roy. Soc., A343, 17, (1975)

V.E. BONDIBEY, T.A. MILLER
J. Chem. Phys. 67, 1790, (1977)

H. BREGMAN-REISLER, J.P. DOERING
J. Chem. Phys., 62, 3109, (1975)

J.M. BROWN,
J. Mol. Spect., 16, 159, (1975)

J.M. BROWN, J.T. HOUGEN, K.P. HUBER, J.W.C. JOHNS, I. KOPP, H. LEFEVRE-BRION
A.J. MERER, D.A. RAMSAY, J. ROSTAS, R.N. ZARE
J. Mol. Spect., 55, Nos 1-3, (1975)

J.M. BROWN
J. Mol. Spect., 68, 412, (1977)

C.R. BRUNDLE, D.W. TURNER
Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys., 2, 195, (1969)

F. BUESO-SANLLEHI
Phys. Rev., 64, (1941)

R.B. CAIRNS et J.A.R. SAMSON
J. Geophys. Res., 70, 99, (1965)

J.H. CALLOMON
Proc. Chem. Soc., London, 313, (1959)

J.C. Mc CALLUM, R.W. NICHOLLS
J. Phys. B 5, 1417, (1972)

R.W. CARLSON, D.L. JUDGE et M. OGAWA
J. Geophys. Res., 78, 3194, (1973)

A. CARRINGTON, A.R. FABRIS, B.J. HOWARD, N.J.L. LUCAS
Mol. Phys., 20, 961, (1971)

A. CHEDIN
J. Mol. Spect., 76, 430, (1979)

E.V. CONDON, G.H. SHORTLEY
The Theory Atomic Spectra, Cambridge Univ. Press. Cambridge, England, (1951)

J.W. Mc CONKEY, D.J. BURNS et J.M. WOOLSEY
J. Phys. B, 1, 71, (1968)

H.R. COOK, P.H. METZGER et M. OGAWA
J. Chem. Phys., 44, 2935, (1966)

D. COSSART
J. Chem. Phys., 76, (1979)

A. DALGARNO, T.C. DEGGES
in Planetary Atmospheres, I.A.U. Symposium n° 40
Eds Sagan et al, Springer-Verlag, New York, p. 337

A. DALGARNO, T.C. DEGGES, A.I. STEWART
Science, 167, 490, (1970)

D.M. DENNISON
Rev. Mod. Phys., 12, 175, (1940)

V.H. DIBELER et J.A. WALKER
J. Opt. Soc. Am., 57, 1007, (1967)

C. DILAURO, I.M. MILLS
J. Mol. Spect., 21, 386, (1966)

R.N. DIXON
Phil. Trans. Roy. Soc., (London), A252, 165, (1960)

R.N. DIXON
Discuss. Faraday. Soc., 35, 222, (1963)

R.N. DIXON, G. DUXBURY, M. HORANI, J. ROSTAS
Mol. Phys., 22. 977, (1971)

R.N. DIXON, D. FIELD, M. NOBLE
Chem. Phys. Letters, 50, 1, (1977)

O.S. DUFFENDACK, H.L. SMITH
Phys. Rev., 34, 68, (1929)

J.H. ELAND, C.J. DANBY
Int. J. Mass. Spect. Ion. Phys., 1, 111, (1968)

J.H. ELAND
Int. J. Mass. Spect. Ion. Phys., 9, 397, (1972)

J.H. ELAND, M. DEVORET, S. LEACH
Chem. Phys. Lett., 43, 97, (1976)

J.H. ELAND, J. BERKOWITZ
J. Chem. Phys., (1977)

E. FERMI
Z. Physik, 71, 250, (1931)

G.W. FOX, O.S. DUFFENDACK, E.F. BARKER
Proc. Nat. Acad. Sc., 13, 302, (1927)

R. FREY, B. GOTCHEV, O.F. KALMAN, W.P. PEATMAN, H. POLLAK, E.W. SCHLAG
Chem. Phys., 21, 89, (1977)

D.C. FROST, S.T. LEE, C.A. Mc DOWELL
J. Chem. Phys., 59, 5484, (1973)

D. GAUYACQ, M. HORANI, S. LEACH, J. ROSTAS
Can. J. Phys. 53, 2040, (1975)

D. GAUYACQ, C. LARCHER, J. ROSTAS
Can. J. Phys., 57, 1634, (1979)

D. GAUYACQ, Ch. JUNGEN
Mol. Physics., 41, 383, (1980)

E.D. GENTIEU et J.E. MENTALL
J. Chem. Phys., 64, 1376, (1976)

G. HERZBERG
Molecular Spectra and molecular Structure. Vol. II, (1945)

J.E. HESSER,
J. Chem. Phys., 48, 2518, (1968)

M. HORANI, S. LEACH
C.R.S.A.S., t. 248, 2196, (1959)

M. HORANI, S. LEACH
J. Chim. Phys., 58, 825, (1961)

M. HORANI
J. Chim. Phys., 64, 331, (1967)

J.H. HOUGEN
Monographie, (1970)

J.T. HOUGEN
J. Chem. Phys., 37, 2, 403, (1962) b

J.T. HOUGEN
J. Chem. Phys., 36, 2, 519, (1962) a

J.W.C. JOHNS,
Can. J. Phys., 39, (1961)

J.W.C. JOHNS
Can. J. Phys., 42, (1964)

J.W.C. JOHNS
J. Mol. Spect., 15, 473, (1965)

J.W.C. JOHNS, R. RINGSTRÖM
J. Mol. Spect., 42, 974, (1972)

M. JOHNSON et al
(à publier)

W.J. JORGENSEN, L. SALEM
The Organic Chemist's Book of orbitals, (1972)

D.L. JUDGE, G.S. BLOOM, A.M. MORSE
Can. J. Phys., 47, (1969)

D.L. JUDGE, L.C. LEE, M.J. HAUGH
Can. J. Phys., 53, (1975)

C. JUNGEN, A.J. MERER
Mol. Spect. Mod. Res., 127, (1976)

C. LARCHER, D. GAUYACQ, J. ROSTAS
J. de Chim. Phys., 77, 655, (1980)

S. LEACH
J. Chim. Phys., 74, (1970)

S. LEACH, P.R. STANNARD, W.M. GELBART
Chem. Phys. Lett., (1977)

S. LEACH, M. DEVORET, J.H.D. ELAND
Chem. Phys., 33, 1, (1978)

S. LEACH
Liège, (1977) *XXI congres int. astroph.*

L.C. LEE, D.J. JUDGE
J. Chem. Phys., 57, 10, 4443, (1972)

J.P. MAIER, F. THOMMEN
Chem. Phys., 51, 319, (1980)

A.J. MERER
Mol. Physics, 23, 309 (1972)

A.J. MERER, J.M. ALLEGRETTI
Can. J. Phys., 49, 2859, (1971)

S. MROZWSKI
Phys. Rev., 60, 730, (1941)

S. MROZOWSKI
Phys. Rev., 62, 270, (1942)

S. MROZOWSKI
Phys. Rev., 72, 682, (1947)

S. MROZOWSKI
Phys. Rev., 72, 691, (1947)

R.S. MULLIKEN, A. CHRISTY
Phys. Rev., 38, 87, (1931)

R.S. NAKATA, K. WATANABE et F.M. MATSUNAGA
Sci. Light, 14, 54, (1965)

H.H. NIELSEN
Rev. Mod. Phys., 23, 2, (1951)

A.O. NIER, M.B. Mc ELROY
Science, 194, 1298, (1976)

H. NISHIMURA
J. Phys. Soc. Jap., 24, 130, (1968)

J.E. PARKER, R.G. MILNER, A.M. ROBERTSON
Int. J. Mass. Spect. Ion. Phys., 24, 429, (1977)

J.A. POPLE, H.C. LONGUET-HIGGINS
Mol. Phys., 1, 372, (1958)

J.A. POPLE
Mol. Phys., 3, 16, (1960)

A.W. POTTS, T.A. WILLIAMS
J. Electron. Spect., 3, 3, (1974)

A.W. POTTS, G.H. FATTAHALLAH
J. Phys. B. Atom. Mol. Phys., 13, 2545, (1980)

M.C. POULIZAC, M. DUFFAY
Astrophys. Lett., 1, 17, (1967)

D. RAPP, P. ENGLANDER-GOLDEN
J. Chem. Phys., 43, 1464, (1965)

R. RENNER
Z.Phys., 92, 172, (1934)

D.K. RUSSEL, M. KROLL, R.A. BEAUDET
J. Chem. Phys., 66, 1999, (1977)

J.A.R. SAMSON
(1977), (non publié)

J.A.R. SAMSON, J.L. GARDNER, J.E. MENTALL
J. Geophys. Res., 77, 5560, (1972)

J.A.R. SAMSON, J.L. GARDNER
J. Geophys. Res., 78, 19, (1973)

E.W. SCHLAG, R. FREY, B. GOTCHEV, W.B. PEATMAN, H. POLLAK
Chem. Phys. Lett., 51, 406, (1977)

H. SHAFFER
Rev. Mod. Phys., 16, 245, (1944)

W. SIM, M. HAUCH
J. Chem. Phys., 65, 5, (1976)

A.J. SMITH, F.H. READ, R.E. IMHOF
J. Phys. B., 8, 2869, (1975)

Y. TANAKA, A.S. JURSA, F.J. LEBLANC
J. Chem. Phys., 32, 4, 1199, (1960)

Y. TANAKA, M. OGAWA
Can. J. Phys., 40, 879, (1962)

D.W. TURNER et D.P. MAY
J. Chem. Phys., 46, 1156, (1967)

J.H. VAN VLECK
Rev. Mod. Phys., 23, 213, (1951)

A.D. WALSH
J. Chem. Phys., 2260, (1953)

T.S. WAUCHOP, H.P. BROIDA
J. Geophys. Res., 76, 21, (1971)

T.S. WAUCHOP, H.P. BROIDA
J. Quant. Spect. Radiat. Transfer, 12, 371, (1972)

E.E. WILSON, T.C. DELCIUS, P.C. CROSS
"Molecular Vibrations", Mc Graw-Hill, New York, (1955)

ZALUBAS
J. Res. Nat. Bur. Stand., Sect. A, 80, 221, (1976)

ZALUBAS et CORLISS
J. Res. Nat. Bur. Stand., Sect. A, 78, 163, (1974)

R.N. ZARE, A.L. SCHMELTEKOPK, W.J. HARROP, D.L. ALBRITTON
J. Mol. Spect., 46, 37, (1973)